

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER $[N.1.1]$ PROPELLANE
UND EVIDENZ FÜR
BICYCLO $[3.2.0]$ HEPT-6-IN

Klaus-Dieter Baumgart

Diss. München
1983





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554007_0027

Beiträge zur Chemie der $[n.1.1]$ Propellane
und Evidenz für
Bicyclo $[3.2.0]$ hept-6-in

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Klaus-Dieter Baumgart
aus Würzburg

1983

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Szeimies

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1983

Die Luft ist kostbar für den roten Mann, denn alle Dinge teilen denselben Atem: Das Tier, der Baum, der Mensch. Der weiße Mann scheint die Luft, die er atmet, nicht zu bemerken. Wie ein Mann, der seit vielen Tagen stirbt, ist er abgestumpft gegen den Gestank.

Aus einer Rede des Indianerhäuptlings
Seattle an den 14. Präsidenten der USA

Die Gattung Mensch ist seit uralten Zeiten dabei,
durch einen Fortschritt diejenigen Übel zu beseitigen,
die sie sich durch jeden Fortschritt ständig zufügt.

Oskar Kiss Maerth

Die vorliegende Arbeit entstand auf Vorschlag und unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Günter Szeimies am Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von Februar 1981 bis Oktober 1983.

Meinem verehrten Lehrer und Initiator dieser Arbeit danke ich ganz herzlich. Er hat meine experimentelle Tätigkeit durch viele Ratschläge und Anregungen gefördert, durch die Diskussion von Problemen und ungeklärten Fragen stets bereitwillig unterstützt.

Für die zuverlässige und problemorientierte Anfertigung von Spektren und Analysen danke ich den Damen und Herren des Mikroanalytischen und Physikalischen Labors besonders Herrn Huber, Herrn Schulz, Herrn Seidl und Frau Schwarz. Herrn Kundu danke ich für die Aufnahme einiger NMR-Spektren.

Im Rahmen ihres Fortgeschrittenen-Praktikums wirkten am experimentellen Programm mit: Fräulein A. Hollrieder, Frau G. Pollinger, Fräulein A. Tsipuri, Fräulein E. Deschu, Herr W. Bernatseder, Herr W. Weigand, Herr H. Wagner, Herr H. Zeilinger und Herr D. Dornisch. Ihnen allen und nicht zuletzt meinen Freunden und Kollegen im Institut sei herzlich gedankt für ihre Hilfsbereitschaft, Toleranz und die angenehme Zusammenarbeit.

Inhalt

I.	Einleitung und Problemstellung	1
II.	Zur Chemie der [n.1.1]Propellane	5
	1. Literaturergebnisse	
	2. Synthese der Ausgangsverbindungen	8
	3. Katalytische Isomerisierungen an [4.1.1] Propellanen	9
	3. 1. Vorbemerkung	9
	3. 2. Anthracen-Addukt <u>3</u>	10
	3. 3. Anthracen-Addukt <u>29</u>	12
	3. 4. Dimethoxyanthracen-Addukt <u>30</u>	13
	3. 5. Dimethylanthracen-Addukt <u>31</u>	13
	3. 6. Chloranthracen-Addukt <u>32</u>	14
	3. 7. Methoxyanthracen-Addukt <u>33</u>	15
	4. Katalytische Isomerisierungen an [3.1.1] Propellanen	16
	4. 1. Diphenylisobenzofuran-Addukt <u>34</u>	17
	4. 2. Dimethylfuran-Addukt <u>35</u>	20
	4. 3. Furan-Addukt <u>15</u>	23
	4. 4. Methylfuran-Addukt <u>36</u>	24
	4. 5. Versuche zur enantioselektiven Katalyse	25
	4. 6. Konkurrenz- und Kontrollexperi- mente	26
	5. Elektrophile Additionen	29

5. 1. <u>3</u> und Zinntetrachlorid	29
5. 2. <u>34</u> und Quecksilber(II)acetat	30
5. 3. <u>34</u> und Eisessig	31
5. 4. Säurekatalysierte Methanolysen von <u>15</u> und <u>34</u>	37
5. 5. Halogenaddition an <u>3</u>	39
6. Diskussion mechanistischer Aspekte elektrophiler Isomerisierungen und Additionen	40
7. Radikalische Additionen an [n.1.1]- Propellane	50
7. 1. Allgemeines	50
7. 2. Thioladditionen	51
7. 3. Addition von Bromtrichlormethan an <u>3</u>	55
8. Reduktionen diverser [3.1.1]Pro- pellane	56
8. 1. Diiminreduktion von <u>35</u>	56
8. 2. Lithiumalanatreduktion von <u>15</u> , <u>35</u> und <u>36</u>	58
9. Zur Photochemie der Propellane und ihrer Isomeren	61
9. 1. Photolyse der Propellane <u>3</u> , <u>34</u> , <u>35</u> und <u>134</u>	61
9. 2. Photolyse der <u>exo</u> -Methylen-Deri- vate <u>37</u> , <u>56</u> , <u>62</u> , <u>67</u> und <u>69</u>	62

9. 3. Photocyclisierung der Cyclohepta-	
dien-Derivate <u>38</u> , <u>55</u> , <u>147</u> und <u>148</u>	69
9. 3. 1. Synthese der Ausgangsver-	
bindungen	69
9. 3. 2. Photolysen der Cycloheptatrien-	
Addukte	70
10. Propellansynthesen über das Bicyclo-	
[3.2.0]hepten-Derivat <u>41</u>	74
10. 1. Einführung	74
10. 2. 1,3-Dipolare Cycloaddition	74
10. 3. Epoxidation	78
III. Zur Chemie substituierter Tricyclo-	
[4.1.0.0 ^{2,7}]heptane	80
1. Einführung	80
2. Gasphasenthermolysen von <u>1</u> , <u>138</u> ,	
<u>171</u> und <u>172</u>	80
3. Elektrophile Umlagerungen von <u>1</u> ,	
<u>138</u> und <u>172</u>	83
IV. Untersuchungen zum Bicyclo[3.2.0]hept-	
6-in	86
1. Einführende Übersicht	86
2. Darstellung der Modellssubstanzen	
<u>9a</u> , <u>9b</u> und <u>9c</u>	87
3. Nucleophile Austauschreaktionen an	
substituierten Bicyclo[3.2.0]hept-6-enen	90

3. 1. Thiolat-Substitution	90
3. 2. Organolithium-Substitution	96
4. Zum Mechanismus der nucleophilen Substitution an <u>9a</u> , <u>9b</u> und <u>10a</u>	100
4. 1. Das intermediäre Auftreten einer Zwischenstufe	100
4. 2. Nachweis der Zwischenstufen <u>11</u> und <u>205</u>	102
4. 2. 1. Variation der Abfängerkonzentration	104
4. 2. 2. Variation der Reaktionstemperatur	107
4. 2. 3. Konkurrenz von Phenyllithium und Thiophenolat um das Carben <u>205</u>	108
4. 3. Diskussion des vorgeschlagenen Mechanismus sowie alternativer Mechanismen	110

Experimenteller Teil

I. Allgemeines	117
1. Physikalische Geräte	117
2. Lösungsmittel	118
3. Allgemeine Arbeitsweisen	118
4. Herkunft der wichtigsten Chemikalien	118

II.	Synthese wichtiger Ausgangsmaterialien	119
	1. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung einer Lösung von Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran	119
	2. Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Propellane	120
	3. Synthese der Übergangsmetallkomplexe	121
III.	Katalytische Isomerisierungen an	
	[n.1.1] Propellanen	122
	1. Allgemeine Vorschrift	122
	2. $\underline{\underline{3}}$ und Silberperchlorat	122
	3. $\underline{\underline{3}}$ und $\underline{\underline{Rh(I)}}$	123
	4. $\underline{\underline{3}}$ und $\underline{\underline{Pd(II)}}$	123
	5. $\underline{\underline{3}}$ und $\underline{\underline{Cu(I)}}$	123
	6. $\underline{\underline{3}}$ und Bortrifluorid-etherat	124
	7. $\underline{\underline{3}}$ und Aluminiumtrichlorid	124
	8. $\underline{\underline{3}}$ und Titan-tetrachlorid	125
	9. $\underline{\underline{3}}$ und Trimethylzinnchlorid	125
	10. $\underline{\underline{29}}$ und $\underline{\underline{Pd(II)}}$	125
	11. $\underline{\underline{29}}$ und Silberperchlorat	126
	12. $\underline{\underline{30}}$ und Silberperchlorat	126
	13. $\underline{\underline{30}}$ und $\underline{\underline{Pd(II)}}$	127
	14. $\underline{\underline{30}}$ und $\underline{\underline{Rh(I)}}$	127
	15. $\underline{\underline{31}}$ und $\underline{\underline{Pd(II)}}$	128
	16. $\underline{\underline{32}}$ und $\underline{\underline{Rh(I)}}$	128
	17. $\underline{\underline{32}}$ und $\underline{\underline{Pd(II)}}$	129

18.	<u>32</u> und Silbertetrafluoroborat	129
19.	<u>33</u> und <u>Rh(I)</u>	130
20.	<u>33</u> und <u>Pd(II)</u>	131
21.	<u>33</u> und Silberperchlorat	131
22.	<u>34</u> und <u>Rh(I)</u>	132
23.	<u>34</u> und <u>Pd(II)</u>	133
24.	<u>34</u> und <u>Cu(I)</u>	133
25.	<u>34</u> und Aluminiumtrichlorid	133
26.	<u>34</u> und Zinntetrachlorid	134
27.	<u>34</u> und Titan-tetrachlorid	134
28.	<u>34</u> und Trimethylzinnchlorid	134
29.	<u>34</u> und Bortrifluorid-etherat	135
30.	<u>35</u> und Silbertetrafluoroborat	137
31.	<u>35</u> und <u>Pd(II)</u>	140
32.	<u>35</u> und <u>Rh(I)</u>	141
33.	<u>35</u> und Aluminimtrichlorid	142
34.	<u>35</u> und Bortrifluorid-etherat	142
35.	<u>15</u> und Silbertetrafluoroborat	142
36.	<u>15</u> und <u>Rh(I)</u>	143
37.	<u>15</u> und <u>Pd(II)</u>	143
38.	<u>36</u> und Silbertetraflouroborat	143
IV.	Umsetzungen mit Chlorsilanen	145
1.	Allgemeine Arbeitsvorschrift	145
2.	Umsetzungen mit <u>3</u>	145
3.	Umsetzungen mit <u>29</u>	147

4. Umsetzung mit <u>30</u>	148
5. Umsetzung mit <u>31</u>	148
6. Umsetzung mit <u>32</u>	149
7. Umsetzung mit <u>33</u>	150
8. Umsetzung mit <u>34</u>	150
9. Umsetzung mit <u>35</u>	151
10. Umsetzung mit <u>15</u>	152
11. Umsetzung mit <u>36</u>	153
V. Versuche zur enantioselektiven Katalyse	154
1. Synthese des optisch aktiven Katalysators	154
2. Umsetzungen mit <u>74</u>	155
VI. Konkurrenz- und Kontrollexperimente	157
VII. Elektrophile Additionen	159
1. <u>3</u> und Zinntetrachlorid	159
2. <u>34</u> und Quecksilber(II)acetat	160
3. <u>34</u> und Eisessig	161
4. Säurekatalysierte Methanolyse von <u>34</u>	162
5. Säurekatalysierte Methanolyse von <u>15</u>	164
6. Bromaddition an <u>3</u>	166
7. Iodaddition an <u>3</u>	167
VIII. Radikalische Additionen	168
1. <u>3</u> und Ethylthiol	168
2. <u>30</u> und Ethylthiol	169
3. <u>34</u> und Thiole	170
4. <u>35</u> und Ethylthiol	170

	5. <u>3</u> und Bromtrichlormethan	174
IX.	Reduktionen diverser [3.1.1]Propellane	175
	1. Diiminreduktion von <u>35</u>	175
	2. Umsetzung von <u>35</u> mit Lithiumaluminiumhydrid	176
	3. Umsetzung von <u>36</u> mit Lithiumaluminiumhydrid	177
	4. Umsetzung von <u>15</u> mit Lithiumaluminiumhydrid	178
X.	Photochemische Umsetzungen	179
	1. Photolyse der Propellane	179
	1. 1. Anthracen-Addukt <u>3</u>	179
	1. 2. Diphenylisobenzofuran-Addukt <u>34</u>	179
	1. 3. Dimethylfuran-Addukt <u>35</u>	180
	1. 4. 12,12-Dimethylen-pentacyclo-[7.2.1.0 ² ,7.0 ² ,8.0 ³ ,8]dedec-10-en (<u>134</u>)	180
	2. Photolyse der <u>exo</u> -Methylen-Derivate	181
	2. 1. Di- π -Methan-Umlagerung von <u>37</u>	181
	2. 2. Photolyse von <u>56</u>	183
	2. 3. Photoisomerisierung von <u>62</u>	183
	2. 4. Photoeliminierung von <u>67</u>	184
	2. 5. Photoeliminierung von <u>70</u>	185
	3. Photocyclisierung von <u>38</u> , <u>55</u> , <u>147</u> , <u>148</u> und <u>150</u>	186
	3. 1. Synthese der Ausgangsverbindungen	186
	3. 1. 1. Synthese der Diene <u>38</u> , <u>55</u> und <u>147</u>	186

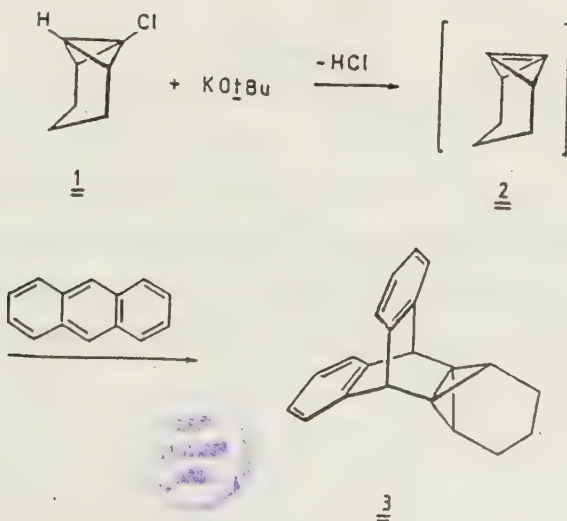
3. 1. 2. Synthese von <u>148</u>	186
3. 1. 3. Synthese von <u>150</u>	188
3. 2. Photocyclisierung von <u>38</u>	189
3. 3. Photolyse von <u>55</u>	190
3. 4. Photolyse von <u>147</u>	190
3. 5. Photolyse von <u>148</u> und <u>150</u>	190
XI. Propellansynthesen über <u>191</u>	191
1. Durch 1,3-Dipolare Cycloaddition	191
2. Durch Epoxidation	193
3. Durch Carbenaddition	194
XII. Zur Chemie substituierter Tricyclo- [4.1.0.0 ^{2,7}]heptane	195
1. Gasphasenthermolysen	195
1. 1. Allgemeine Arbeitsweise	195
1. 2. Thermolyse von <u>1</u>	195
1. 3. Thermolyse von <u>138a</u>	196
1. 4. Thermolyse von <u>138b</u>	196
1. 5. Thermolyse von <u>171</u>	197
1. 6. Thermolyse von <u>172</u>	198
2. Elektrophile Umlagerungen	199
2. 1. <u>1</u> und <u>Rh(I)</u>	199
2. 2. <u>1</u> und <u>Pd(II)</u>	200
2. 3. <u>138</u> und Silberperchlorat	200
2. 4. <u>138</u> und Perchlorsäure	201
2. 5. <u>138</u> und <u>Rh(I)/Pd(II)</u>	201
2. 6. <u>172</u> und Schwefelsäure	201

XIII.	Untersuchungen zum Bicyclo[3.2.0]-	
	hept-6-in	202
	1. Synthese der Modellsubstanzen	202
	1. 1. Bromaddition an <u>89</u>	202
	1. 2. Chloraddition an <u>89</u>	203
	1. 3. Iodmonochloridaddition an <u>89</u>	204
	1. 4. Bromwasserstoff-Eliminierung aus <u>190a</u>	205
	1. 5. Chlorwasserstoff-Eliminierung aus <u>190b</u>	206
	1. 6. Halogenwasserstoff-Eliminierung aus <u>190c</u> und <u>190d</u>	207
	2. Nucleophile Austauschreaktionen an substituierten Bicyclo[3.2.0]hept-6-enen	208
	2. 1. Thiolatsubstitution	208
	2. 1. 1. <u>9a</u> und Thiophenolat	208
	2. 1. 2. <u>10a</u> und Thiophenolat	210
	2. 1. 3. <u>10b</u> und Thiophenolat	210
	2. 1. 4. <u>9a</u> und Ethylthiolat	211
	2. 1. 5. Hydrolyse von <u>192</u>	212
	2. 1. 6. Unabhängige Synthese von <u>191</u>	213
	2. 1. 7. Unabhängige Synthese von <u>193</u>	213
	2. 2. Phenyllithium-Substitution	214
	2. 3. Kontrollexperimente	216
	2. 3. 1. <u>9a</u> und Thiophenolat ohne LDA	216

2. 3. 2. <u>10a</u> und Thiophenolat ohne KO- <u>t</u> -Bu	217
2. 3. 3. <u>10a</u> und Thiophenolat mit LDA	217
2. 3. 4. <u>10a</u> und BuLi	217
2. 3. 5. <u>10a</u> und BuLi/TMEDA	218
3. Existenzbeweis des Bicyclo[3.2.0]- hept-6-ins	219
3. 1. Konkurrenzexperimente Pseudo- Erster-Ordnung	219
3. 2. Variation der Reaktionstemperatur	220
3. 3. Konkurrenz von Phenyllithium und Lithiumthiophenolat um das Carben <u>205</u>	221
Zusammenfassung	222
Literaturverzeichnis	225

I. Einleitung und Problemstellung

Bicyclobutan-Systeme weisen infolge der Winkeldeformation im Kohlenstoffgerüst eine hohe Acidität der Brückenkopfprotonen auf. Mit starken metallorganischen Basen gelingt die Deprotonierung der Brückenkopfposition; über die, durch diese Reaktion leicht zugänglichen Anionen wird eine nachfolgende Funktionalisierung des Brückenkopfes möglich. Ausführliche Untersuchungen sind am Beispiel des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptans durchgeführt worden ¹⁾; das Chlorid 1 wurde über diesen Weg synthetisiert. Setzt man das 7-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptan (1) mit starken Basen um, so wird das Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en (2) generiert, das sich mit Nucleophilen oder 1,3-Dienen abfangen läßt. So entsteht aus 1, Kalium-tert-butylat und Anthracen das Diels-Alder-Addukt 3.



Diese Reaktionssequenz eröffnet einen leichten Zugang zu [3.1.1]- und [4.1.1]Propellan-Systemen. Diese Propellane zeigen das Phänomen des " invertierten Tetraeders ", das heißt, das zentrale Brückenkopfkohlenstoffatom der Propellan-Einheit liegt außerhalb des Tetraeders seiner vier Substituenten ²⁾. Der Abstand des zentralen Kohlenstoffatoms (C-11 bzw. C-17) in $\frac{3}{2}$ von der nächsten Tetraederfläche seiner Substituenten (Ebene C-10 - C-12 - C-16 für C-11 und Ebene C-9 - C-12 - C-16 für C-17) beträgt 0.32 Å. Diese starke Tetraederverzerrung bedingt vermutlich eine ungewöhnliche Elektronenverteilung in $\frac{3}{2}$: Ein erheblicher Teil der Ladung der zentralen Propellan-Bindung befindet sich, wie unten angedeutet, an der Rückseite des Brückenkopfatoms. Diese Elektronenverteilung läßt eine hohe Reaktivität gegenüber Elektrophilen erwarten. Stark vereinfacht könnte man von " Carbanionen ohne Ladung " sprechen.



Gegenstand des ersten Teils dieser Arbeit war nun die Untersuchung der Chemie der [3.1.1]- und [4.1.1]-Propellane. Hierbei wurde vorrangig Wert auf eine

möglichst breite Erfassung der präoperativen Potenz dieser neuen Substanzklasse gelegt, in der Hoffnung, auf diesem Wege neue Strukturtypen zu erhalten, bzw. schon bekannte leichter zugänglich zu machen. Mechanistische Untersuchungen zur Bildung der einzelnen Produkte waren nicht Gegenstand dieser Arbeit und müssen weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Die quantenmechanische Berechnung nach der ab-initio-Methode mit verschiedenen Basissätzen ergaben, daß sowohl das Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en (4) als auch das isomere Cyclobutin (5) lokale Minima auf der C_4H_4 -Energiehyperfläche ³⁾ darstellen - eine notwendige Voraussetzung für das Vorliegen einer Zwischenstufe.



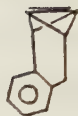
G. Szeimies und Mitarbeiter gelang es, das Bicyclobuten-Derivat 2 aus verschiedenen Vorstufen zu erzeugen und sein Auftreten als "freie" Zwischenstufe durch Konkurrenzversuche zu sichern ⁴⁾. Entsprechende Befunde liegen für die Modelle 6, 7, und 8 vor ⁵⁻⁷⁾. Der Stammkörper 4 wurde bislang nur theoretisch behandelt ^{4,8)}.



6



7

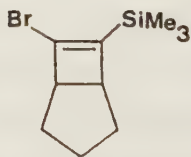


8

In Anbetracht dieser erfolgreichen Versuche an Derivaten des C_4H_4 -Systems 4 erschien es überaus reizvoll, diese Methoden zur Erzeugung von Vertretern des zweiten C_4H_4 -Isomeren 5 einzusetzen. Aus geeignet substituierten Vorstufen, z. B. 9 und 10, sollte es möglich sein, durch β -Eliminierung das Cyclobutin-Derivat 11 zu erzeugen und mit geeigneten Abfängern nachzuweisen. Seine Existenzsicherung durch Konkurrenzexperimente war ein weiteres erstrebenswertes Ziel.



9



10



11

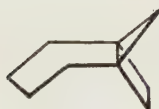
II. Zur Chemie der [n.1.1]Propellane

1. Literaturergebnisse

Kleinringpropellane haben in den letzten Jahren zunehmende Aufmerksamkeit erregt.

Das [4.2.1]Propellan 12 wurde schon 1972 von Warner und La Rose dargestellt ⁹⁾. Auch [3.2.1]Propellane, so die Modelle 13 und 14, wurden bereits vor einiger Zeit synthetisiert ¹⁰⁻¹⁵⁾.

Mit den eingangs erwähnten Diels-Alder-Additionen gespannter Brückenkopfolefine an 1,3-Diene steht ein weiterer wichtiger Weg zu Kleinringpropellanen offen, der zur erstmaligen Synthese der Strukturen 3 und 15 und weiterer analoger Verbindungen genutzt wurde ¹⁶⁻²⁰⁾. Inzwischen wurden alternative Synthesen zu solchen Systemen entwickelt. Neben dem Propellan 16 wurden vor kurzem auch die Grundkörper 17, 18, 19 und 20 erzeugt ²¹⁻²⁵⁾.



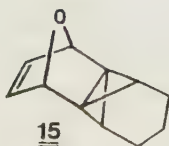
12



13



14



15



16



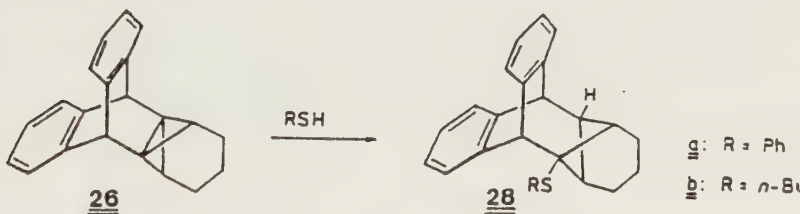
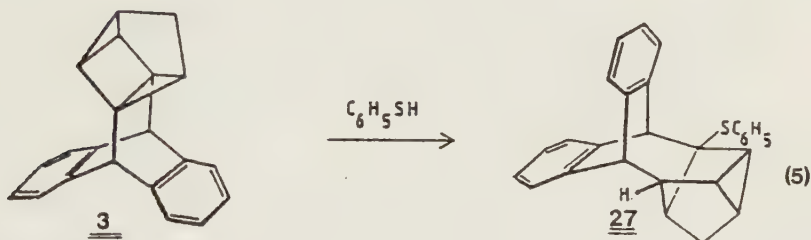
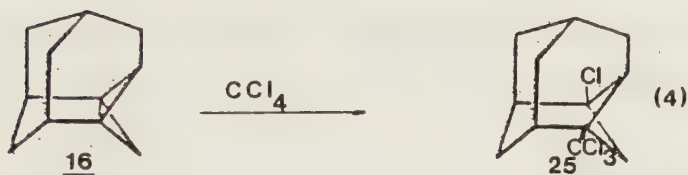
17



Im Gegensatz zu den umfangreichen Untersuchungen zur Synthese von Kleinringpropellananen ist ihre Chemie nur wenig erschlossen. Näher untersucht wurden bisher vor allem die Reaktion einiger Vertreter mit Essigsäure und mit Halogenen. Die Propellane 12, 13 und 21 addieren sowohl Brom als auch Eisessig unter Spaltung der zentralen Bindung, wobei Addukte vom Typ 22 und 23 entstehen ^{9,10,13,25} (Reaktion (1) und (2)).



Analog reagieren 13 und 16 mit Tetrahalogenkohlenstoff zu 24 und 25 ^{13,21} und 3, sowie 26 mit Thiophenol zu 27 und 28 ^{20,26} (Reaktionen (3) - (6)).



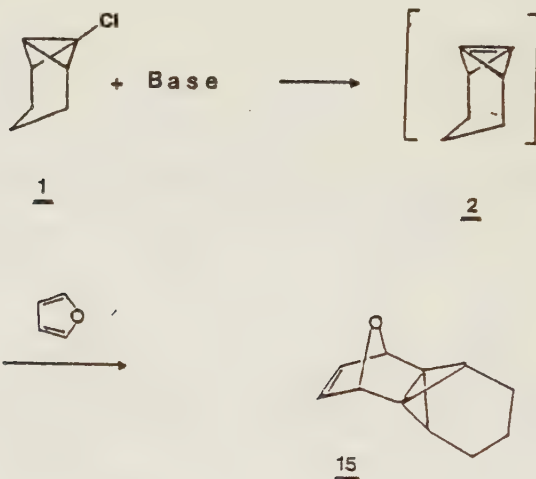
Gemeinsames Kennzeichen der Reaktionen (1) - (6) ist die Spaltung der zentralen Propellan-Bindung und 1,3-Anlagerung des entsprechenden Agens XY.

Das [1.1.1]- und das [2.1.1] Propellan 19 und 20 weichen von diesem Muster ab. 19 liefert mit Brom eine Reihe polybromierter Produkte ²⁵⁾, während 20 mit Eisessig 3-Methylencyclobutylacetat ergibt.

2. Synthese der Ausgangsverbindungen

Die Synthese der Propellane 3, 15 und 29 - 36 ist in der Literatur beschrieben ⁴⁾; sie ist im Schema 1 wiedergegeben.

Schema 1



Abweichend von früheren Untersuchungen wurden die Propellane 3, 15 und 34 - 36 unter Verwendung von KO-t-Bu als Base bei Raumtemperatur generiert, was die Isolierung der Diels-Alder-Addukte erleichterte und zu besseren Ausbeuten führte.

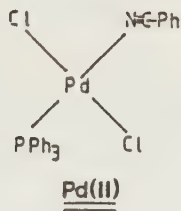
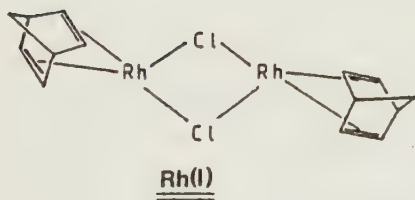
3. Katalytische Isomerisierungen an [4.1.1] Propellanen

3. 1. Vorbemerkung

Bei der elektrophilen Umlagerung polycyclischer Kohlenwasserstoffe bewährten sich sowohl Metallhalogenide als auch Übergangsmetallkomplexe.

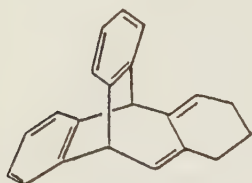
Im Zuge dieser Untersuchungen wurden, um einen möglichst weiten Bereich abzudecken, einerseits starke Lewis-Säuren wie z. B. Aluminiumtrichlorid und Bortrifluorid und andererseits Übergangsmetallhalogenide und -komplexe verwendet.

Als besonders geeignet erwiesen sich im Verlauf der folgenden Umsetzungen der Norbornadien-Komplex von Rhodium(I) Rh(I) und der Benzonitril-Komplex von Palladium(II) Pd(II), die sich durch eine hohe Selektivität auszeichneten.

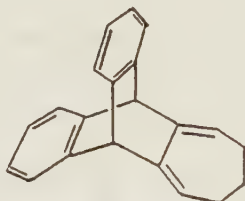


3. 2. Anthracen-Addukt 3

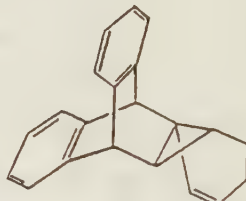
Die Umsetzung von 3 mit elektrophilen Katalysatoren führte zur Bildung der Isomeren 37, 38 bzw. 39, die jeweils mit hoher Selektivität entstanden. Allein die Umsetzung mit Silber(I)salzen lieferte ein Gemisch aus 37 und 38. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.



37



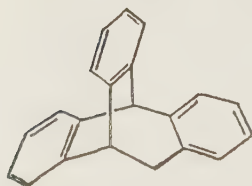
38



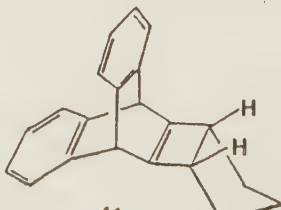
39

Die Strukturzuordnungen gründen sich auf die analytischen und spektroskopischen Daten.

Neben der spektroskopischen Struktursicherung schien es notwendig, auch überzeugende chemische Konstitutionsbeweise zu erbringen. Für 37 gelang er durch Dehydrierung mit Palladium auf Aktivkohle, wobei zu 88 % das Homotrypticene entstand ²⁰⁾, dessen ¹H-NMR-Spektrum und Schmelzpunkt mit den Literaturdaten identisch sind ²⁷⁾. Die Photocyclisierung von 38 zu 41 stellt ebenfalls einen überzeugenden Konstitutionsbeweis dar (siehe 9. 3. 2.).



40



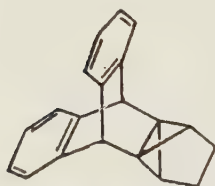
Tab. 1. Isomerisierungen von 3

Katalysator	Lsm.	spektr. Ausb.			isolierte Ausb. (%)		
		<u>37</u>	<u>38</u>	<u>39</u>	<u>37</u>	<u>38</u>	<u>39</u>
AgBF ₄ ²⁰⁾	C ₆ H ₆	89	11	--	--	--	--
AgClO ₄	CDCl ₃	89	11	--	--	--	--
<u>Rh(I)</u>	CDCl ₃	100	--	--	77	--	--
<u>Pd(II)</u>	CDCl ₃	100	--	--	86	--	--
(CuJPBu ₃) ₄	CDCl ₃	100	--	--	--	--	--
BF ₃ OEt ₂	CDCl ₃	100	--	--	--	--	--
AlCl ₃ ^{a)}	CDCl ₃	100	--	--	--	--	--
TiCl ₄	CDCl ₃	Polymere			Polymere		
Me ₃ SnCl	CDCl ₃	100	--	--	53	--	--
Me ₃ SnCl	Et ₂ O	100	--	--	69	--	--
Me ₃ SiCl	CDCl ₃	keine Reakt.			keine Reakt.		
Me ₃ SiCl	Et ₂ O	--	--	100	--	--	56
SiCl ₄	CDCl ₃	keine Reakt.			keine Reakt.		
SiCl ₄	Et ₂ O	--	--	100	--	--	--
NH ₄ Cl	Et ₂ O	keine Reakt.			keine Reakt.		

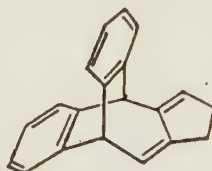
a) 37 polymerisierte mit Aluminiumtrichlorid in einer, der Isomerisierung von 3 zu 37 vergleichbaren Geschwindigkeit.

3. 3. Anthracen-Addukt 29

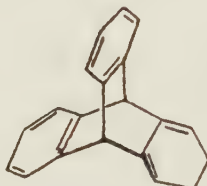
Analog den Umsetzungen von 3 lieferte 29 unter Silber(I)-katalyse ein Gemisch der Isomeren 42 und 43 im Verhältnis 75 : 25, während die Pd(II)-Katalyse ausschließlich das Dien 42 erbrachte.



24



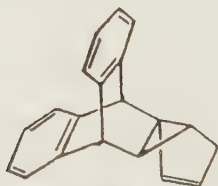
42



43

Eine Trennung der beiden 1,5-Diene war nicht möglich, doch konnte die Struktur von 43 zweifelsfrei durch das ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum des Gemisches gesichert werden. Die Konstitution des Diens 42 gründet sich auf die spektralen und analytischen Daten ²⁰⁾.

Bemerkenswert ist weiterhin, daß eine durch Trimethyl-chlorsilan induzierte Umlagerung keinen Hinweis auf das zu 39 analoge Produkt 44 ergab. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde ein sehr komplexes Gemisch isoliert, dessen Auftrennung wenig erfolgversprechend erschien.

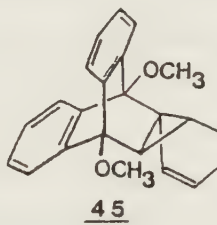
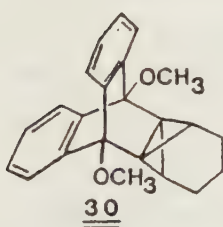


44

3. 4. Dimethoxyanthracen-Addukt 30

Das Addukt 30 erwies sich als äußerst reaktions-träge und lieferte mit Silberionen nach 18 Stunden bei Raumtemperatur das Norcaren-Derivat 45. Ebenso erhielt man mit dem Pd(II)-Katalysator nach 96 Stunden unter Rückfluß in Chloroform ausschließlich 45. Mit dem Rh(I)-Komplex trat keine Reaktion ein.

Ohne Probleme verlief dagegen die Umsetzung mit Trimethylchlorsilan, die erwartungsgemäß das Norcaren 45 ergab.

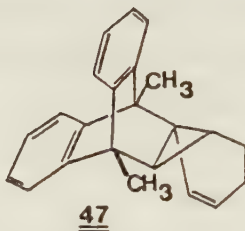
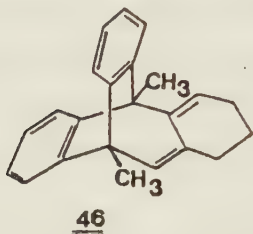


Die Strukturzuordnung stützt sich wieder auf das $^1\text{H-NMR}$ -, das $^{13}\text{C-NMR}$ -, sowie das hochaufgelöste Massenspektrum.

3. 5. Dimethylantracen-Addukt 31

Das Propellan 31 fügte sich zwanglos in die Reihe der anderen Propellane ein und erbrachte mit dem Pd(II)-Komplex das Dien 46, und mit Trimethylchlorsilan das

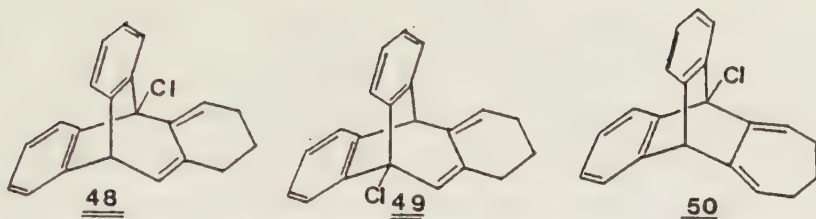
Norcareen-Derivat 47, beide charakterisiert durch ihre ^1H -NMR-Spektren.



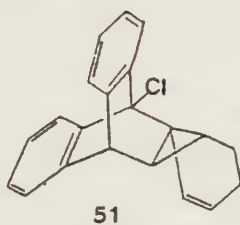
3. 6. Chloranthracen-Addukt 32

Auf Grund der hohen Selektivität der vorstehend dargelegten Isomerisierungen wurden auch unsymmetrisch substituierte [4.1.1]Propellane in die Untersuchungen aufgenommen, um herauszufinden, ob sich die Bicyclo[1.1.0]butan-Ringöffnung eventuell regiospezifisch vollzieht.

Das Addukt 32 erfüllte solche Erwartungen nur teilweise. Die Umsetzung mit Rh(I) lieferte zwar in mehrtägiger Reaktion nur das Regioisomere 48, hingegen ergab Pd(II) ein Gemisch der Isomeren 48 und 49 im Verhältnis 75 zu 25. Noch komplexer verlief die Umsetzung von 32 mit Silbertetrafluoroborat, die die Isomeren 48, 49 und 50 im Verhältnis 18 : 6 : 76 ergab. 48 und 50 konnten rein isoliert und auf Grund ihrer spektroskopischen und analytischen Daten charakterisiert werden, während 49 nur durch sein ^1H -NMR-Spektrum belegt werden kann.

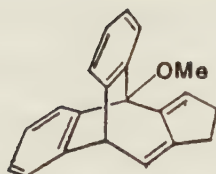


Die Trimethylchlorsilan-katalysierte Umlagerung von 32 lieferte als einziges Produkt das Norcaren 51, dessen Konstitution durch die spektralen und analytischen Daten gesichert ist.

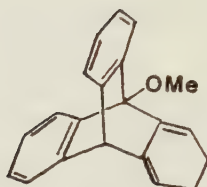


3. 7. Methoxyanthracen-Addukt 33

Das Addukt 33 zeigte hinsichtlich der katalytischen Bicyclo[1.1.0]butan-Isomerisierung wie 32 eine im Vergleich zu den unsubstituierten Vertretern 3 und 29 stark reduzierte Reaktivität, jedoch eine hohe Regioselektivität der Produktbildung. So entstand unter Pd(II)- und Rh(I)-Katalyse ausschließlich das Dien 52 und unter Silbersalz-Katalyse ein 35 : 65 - Gemisch der Isomeren 52 und 53, die durch fraktionierende Kristallisation getrennt und eindeutig charakterisiert werden konnten.

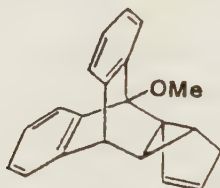


52



53

Es sei darauf hingewiesen, daß bei der Trimethylchlor-silan-Katalyse des Adduktes 33 ebenso wie bei 29 ein komplexes Gemisch isoliert wurde, das keine Hinweise auf 54 enthielt.



54

4. Katalytische Isomerisierungen an [3.1.1]Propellanen

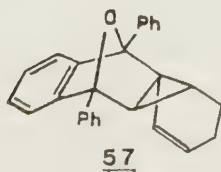
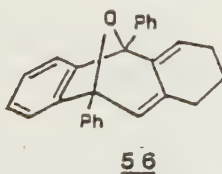
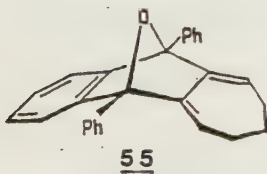
Beim Übergang von [4.1.1]- zu [3.1.1]Propellanen steigt die Spannungsenergie des polycyclischen Systems. Da die Ringspannungsinkremente der Isomerisierungsprodukte von [3.1.1]Propellanen sich nur wenig von denen der nächst höheren Homologen unterscheiden, laufen Ringöffnungsreaktionen der [3.1.1]Propellane stärker exotherm ab. Häufig ist auch die Isomerisierungsgeschwindigkeit erhöht.

Während das Anthracen-Addukt 52 C_{2v} -Symmetrie aufweist, kommt dem [3.1.1]Propellan-Derivat 15 nur C_s -Symmetrie zu. In 52 sind die vier Bicyclo[1.1.0]butan-Seitenbindungen äquivalent, in 15 stehen zwei von ihnen syn zum Ethersauerstoff, zwei dagegen sind anti-ständig angeordnet. [3.1.1]Propellane vom Typ 15 lassen bei der katalytischen Isomerisierung ein Regiochemie-Problem erwarten.

An dieser Stelle sei vorausgeschickt, daß sich diese Befürchtung nicht bestätigte. Stats öffnete der Katalysator eine der zum Heteroatom anti-ständige Bicyclo[1.1.0]butan-Seitenbindung.

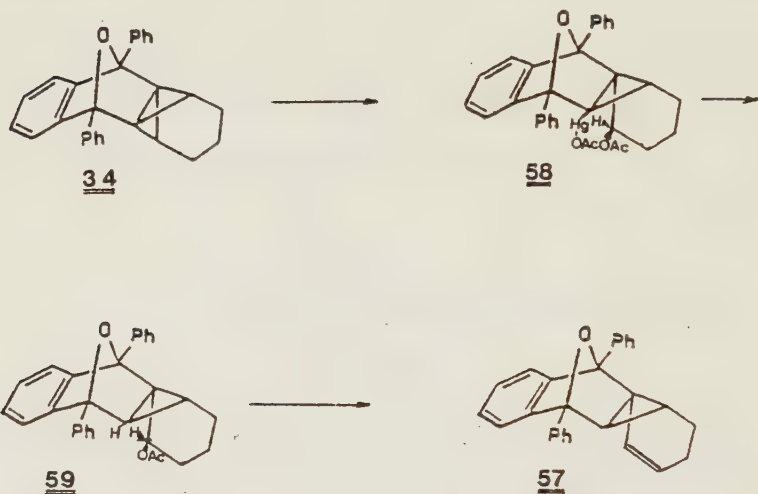
4. 1. Diphenylisobenzofuran-Addukt 54

Im Gegensatz zu den Anthracen-Addukten konnten bei den Umlagerungen von 54 keinerlei Hinweise auf das Cycloheptadien-Derivat 52 gefunden werden. Es traten ausschließlich die Isomeren 56 und 57 auf.



Die Strukturzuordnungen gründen sich auf die spektroskopischen und analytischen Daten. Besonders das ^1H -NMR- und das ^{13}C -NMR-Spektrum weisen auf 57. Einen weiteren Hinweis für diese Struktur deutet das Schema 2 an, in dem das Addukt von Quecksilber(II)acetat an 34 in 57 übergeführt wurde.

Schema 2



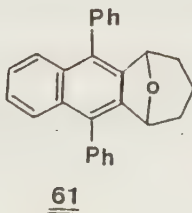
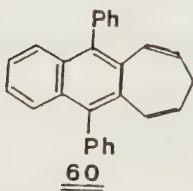
In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Isomerisierungen von 34 mit verschiedenen Katalysatoren zusammengefaßt.

Ta. 2. Isomerisierungen von 34

Katalysator	Lsm.	spektr. Ausb.		isolierte Ausb. (%)	
		<u>56</u>	<u>57</u>	<u>56</u>	<u>57</u>
AgBF ₄ ²⁰⁾	C ₆ D ₆	100	--	--	--
<u>Ph(I)</u>	CDCl ₃	100	--	79	--
<u>Pd(II)</u>	CDCl ₃	100	--	83	--
(CuJPh ₃) ₄	CDCl ₃	100	--	--	--
AlCl ₃	CDCl ₃	--	--	--	46
TiCl ₄	CDCl ₃	Polymere		Polymere	
Me ₃ SnCl	Et ₂ O	--	--	--	50
Me ₃ SiCl	Et ₂ O	--	100	--	59
Me ₃ SiCl	CDCl ₃	ca. 1 : 3 ^{a)}		--	--
SiCl ₄	CDCl ₃	ca. 1 : 1 ^{a)}		--	--

a) Eine genaue Bestimmung des Verhältnisses ist infolge der Überlagerung der ¹H-NMR-Signale nicht möglich.

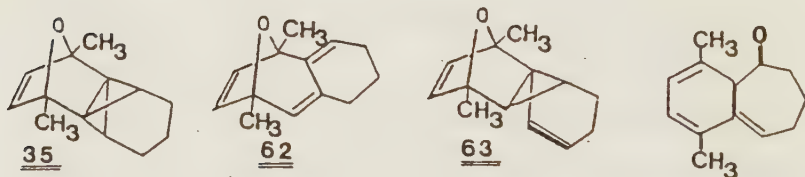
Die Bortrifluorid-etherat-Katalyse des Adduktes 34 lieferte ein Produktgemisch, das durch Spaltung der Etherbrücke und eine Reihe komplexer nachgeschalteter Umlagerungen entstanden war.



Die Reaktionsprodukte 60 und 61 entstanden im Verhältnis 31 : 69. Die Trennung gestaltete sich schwierig. Durch Dickschichtchromatographie konnte 60, dessen ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 1 wiedergegeben ist, rein erhalten werden. Zur Isolierung von 59 wurde das Reaktionsgut bei Raumtemperatur mit Kaliumpermanganat umgesetzt, wodurch 60 zerstört wurde. So konnte 61 eindeutig durch die spektroskopischen Daten, einschließlich des hochauflösten Massenspektrums, identifiziert werden.

4. 2. Dimethylfuran-Addukt 35

Das Propellan 35 lieferte unter elektrophilen Bedingungen drei Isomere, die teilweise im Gemisch auftraten.



Die Strukturen 62 und 63 gründen sich auf die ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und Massenspektren sowie die Analysen. Das Trien 64 konnte dagegen nicht rein isoliert werden, da bei der destillativen Trennung des Gemisches eine 1,3-Wasserstoffverschiebung eintrat, wobei unter Aromatisierung das Keton 65 gebildet wurde.

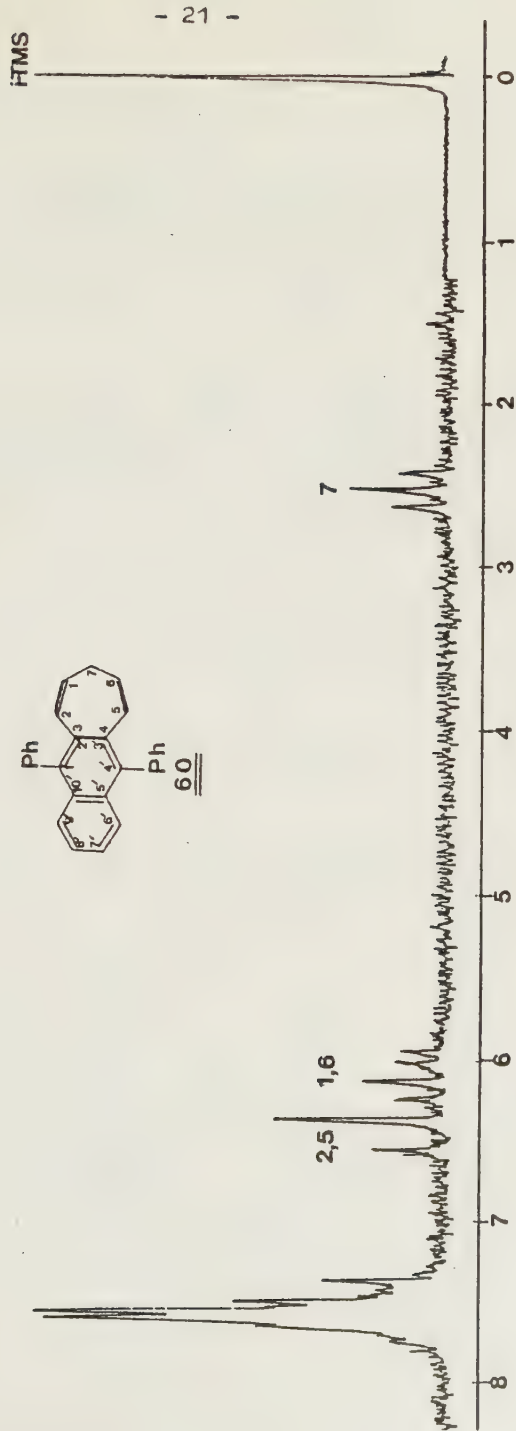
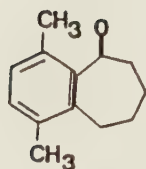
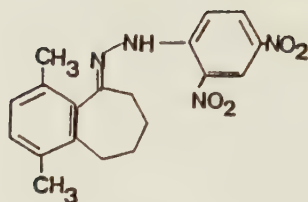


Abb. 1 ^1H -NMR-Spektrum von $\underline{60}$ (in CDCl_3)



65



66

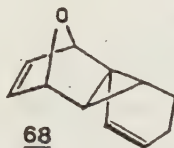
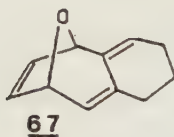
Die Verbindungen 65 und 66 sind durch ihre spektroskopischen und analytischen Daten gesichert. Das ^1H -NMR-Spektrum von 65 entspricht dem in der Literatur angegebenen ²⁸⁾.

Tab. 3. Isomerisierungen von 35

Katalysator	Lsm.	spektr. Ausb.			isolierte Ausb. (%)		
		<u>62</u>	<u>62</u>	<u>64</u>	<u>62</u>	<u>62</u>	<u>65</u>
AgBF_4	C_6D_6	38	4	58	--	--	14
<u>Rh(I)</u>	CDCl_3	86	14	--	--	--	--
<u>Pd(II)</u>	CDCl_3	83	3	14	50	--	--
AlCl_3	CDCl_3	--	--	--	--	70	--
SiCl_4	CDCl_3	--	100	--	--	--	--
SiCl_4	THF	--	100	--	--	--	--
Me_3SiCl	Et_2O	--	--	--	--	87	--
BF_3OEt_2	CDCl_3	Polymere			Polymere		

4. 3. Furan-Addukt 15

Obwohl das Propellan 15 thermisch erheblich labiler ist als 35, verliefen die elektrophilen Isomerisierungen glatt und erbrachten nur zwei Produkte, nämlich 67 und 68.



Die Strukturbestimmungen gründen sich auf die spektralen Daten, einschließlich des hochaufgelösten Massenspektrums, und im Falle des Triens 67²⁰⁾ auch auf die Analyse.

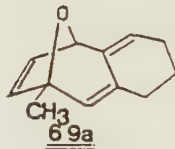
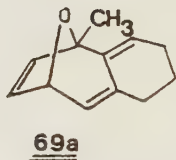
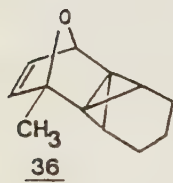
Tab. 4. Isomerisierungen von 15

Katalysator	Lsm.	spektr. Ausb.		isolierte Aus. (%)	
		<u>67</u>	<u>68</u>	<u>67</u>	<u>68</u>
AgBF ₄	CDCl ₃	100	--	--	--
Rh(I) -----	CDCl ₃	100	--	--	--
Pd(II) -----	CDCl ₃	100	--	--	--
SiCl ₄	CDCl ₃	--	100	--	--
Me ₃ SiCl	Et ₂ O	--	--	--	56

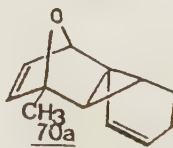
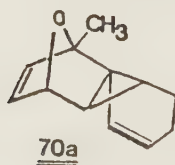
4. 4. Methylfuran-Addukt 36

Da sich die Ergebnisse der Umsetzungen von 15 und 35 bezüglich der Spaltung der Etherbrücke erheblich unterscheiden, wurden am Addukt 36 zwei Reaktionen exemplarisch untersucht.

Die Umsetzung mit Silbertetrafluoroborat in Chloroform lieferte ausschließlich ein Gemisch der Triene 69a und 69b und keine Hinweise auf Nebenprodukte.



Mit Trimethylchlorsilan reagierte 36, wie erwartet, in guter Ausbeute zu den beiden Norcaren-Derivaten 70a und 70b ab. Eine Trennung der Gemische erfolgte nicht. Dennoch sind die Strukturen der vier Komponenten zweifelsfrei durch ihre spektralen Daten gesichert. Beide Gemische ergaben korrekte Werte der Elementaranalyse.

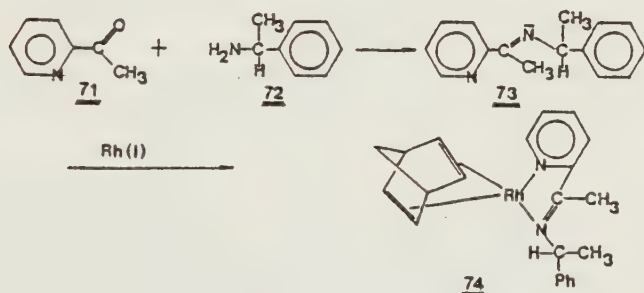


4. 5. Versuche zur enantioselektiven Katalyse

Die hohe Selektivität der einzelnen Umlagerungen veranlaßte mich, Umsetzungen mit optisch aktiven Katalysatoren durchzuführen, in der Hoffnung, enantioselektive Isomerisierungen zu erhalten.

Da sich Rhodium(I)-Komplexe im Rahmen dieser Untersuchungen als besonders selektiv erwiesen hatten, wurde der Komplex 74 verwendet, der gemäß Schema 3 bereitet wurde.

Schema 3



Die Synthese von 74 vollzog sich in guten Ausbeuten und hoher optischer Reinheit.

Die Reaktionen der Propellane 34 und 35 mit 69 erbrachten die entsprechenden Dien-Derivate 56 und 62 in nahezu quantitativer Grundaussbeute. Die Verbindungen wiesen jedoch keine optische Aktivität auf.

4. 6. Konkurrenz- und Kontrollexperimente

Da sowohl das [4.1.1]Propellan 3 als auch das [3.1.1]-Propellan 34 mit dem Pd(II)-Katalysator über die formale Retrocarben-Spaltung des Dien 37 bzw. 56 liefert, wurde versucht, die relativen RG-Konstanten der Isomerisierung beider Propellane durch den Palladium-Katalysator zu bestimmen. Leider gelang dieses Experiment nicht, weil 34 viel rascher isomerisierte als 3 und 37 im ^1H -NMR-Spektrum der Konkurrenzprobe erst sichtbar wurde, nachdem alles 34 verbraucht war. Die um mindestens 9 kcal/mol höhere Ringspannung von 34 gegenüber 3 ²⁰⁾ wird also tatsächlich im Übergangszustand der Isomerisierung bereits partiell frei und kinetisch wirksam.

Das analoge Resultat wurde mit dem Konkurrenz-System 3 und 35 um den Rh(I)-Komplex erhalten.

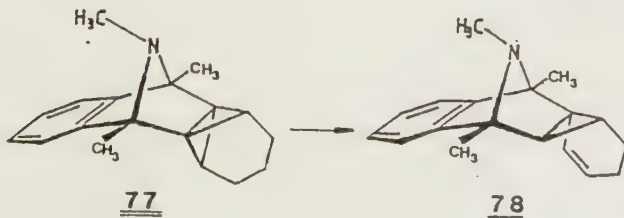
Da vor allem bei den Silylchlorid-katalysierten Isomerisierungen der Verdacht nahe lag, daß die beobachtete Reaktion durch eine Chlorwasserstoff-Spurenkatalyse bewirkt wird, wurde eine Reihe von Kontrollexperimenten unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt (siehe auch den experimentellen Teil). In allen Fällen erbrachte die Reaktion der Propellane mit Chlorwasserstoff ohne Chlorsilan keine Evidenz für die Bildung der Norcar-ene.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß sowohl das Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (75) als auch das 1-Methoxymethyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (76) der Umlagerung durch Silylchloridkatalyse widersteht.



Setzte man eine Mischung aus 75 und dem Propellan 34 mit Tetrachlorsilan um, so beobachtete man nur die Isomerisierung von 34, nicht aber von 75.

Bemerkenswert ist weiterhin die von Zoch durchgeführte Isomerisierung des Aza[3.1.1]propellans 77 mit Trimethylchlorsilan, die ebenfalls das entsprechende Norcaren 78 lieferte. Die Stickstoffbrücke als basisches und nucleophiles Zentrum innerhalb des Moleküls schützt das Bicyclo[1.1.0]butan-System aber nicht vor der Zerstörung (29).



Setzte man das Propellan 3 mit Toluolsulfonsäure in Chloroform um, so erhielt man nur polymeres Material ²⁰⁾.

Auch die Reaktion von 35 mit 10 Molprozent Toluolsulfonsäure verlief unbefriedigend. Innerhalb von 48 Stunden wurde 35 nur teilweise verbraucht; das isolierte Material zeigte im ¹H-NMR-Spektrum neben den Eduktsignalen solche eines Gemisches mehrerer, nicht identifizierbarer Komponenten.

Das Furan-Addukt 15 ergab mit 25 Molprozent Toluolsulfonsäure in Deuteriochloroform innerhalb von 48 Stunden ausschließlich 67. Es sei jedoch vermerkt, daß unter analogen Bedingungen ohne Säurezusatz ebenfalls das Trien 67 gebildet wurde.

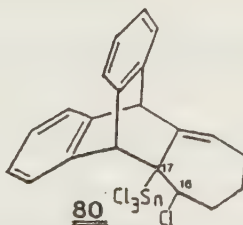
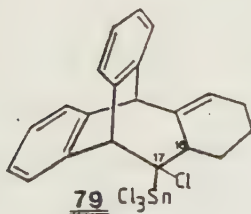
Weitere Hinweise, die es unwahrscheinlich machen, daß die Isomerisierung der Furan-Addukte zu den Norcaranen durch eine spezifische Chlorsilan-Katalyse und nicht durch eine Protonensäure erfolgt, fanden sich im Zuge der im nächsten Abschnitt dargestellten elektrophilen Additionen an diverse Propellane.

5. Elektrophile Additionen

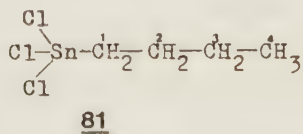
In diesem Abschnitt sollen exemplarisch einige typische Additionsreaktionen an verschiedene Propellane vorgestellt werden. Hierbei werden vorrangig Umsetzungen berücksichtigt, die entweder interessante Produkte lieferten oder einen Einblick in den Mechanismus der elektrophilen Umlagerungen gestatteten.

5. 1. 3 und Zinntetrachlorid

Im Gegensatz zu Siliciumtetrachlorid oder Trimethylzinnchlorid erfolgte durch Zinntetrachlorid keine elektrophile Isomerisierung. Die Komponenten bildeten ein 1:1-Addukt 79, das bei Raumtemperatur MNR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte.



Obwohl das ^1H -NMR- und das ^{13}C -NMR-Spektrum auf weitgehend einheitliches Material hinweisen, muß die exakte Struktur offen bleiben. Eine Unterscheidung der Isomeren 79 und 80 war auf Grund des ^{13}C -NMR-Signals von C-17 möglich. ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen von Mitchell ³⁰⁾ an Trichlorstannylverbindungen, z. B. an 81 ergaben für C-1 Werte der chemischen Verschiebung von 35 - 45 ppm, im Falle von 81 44.8 ppm. Die große Tieffeldverschiebung von C-17 (91.76 ppm) weist daraufhin, daß C-17 einen weiteren elektronegativen Substituenten trägt. Die Konfiguration des Kohlenstoffs C-16 konnte nicht sichergestellt werden.



5. 2. 34 und Quecksilber(II)acetat

Das Oxa[3.1.1]propellan 34 bildete mit Quecksilber(II)-acetat nur ein einziges 1:1-Addukt 58, dessen Struktur durch die spektroskopischen Daten und eine Molekulargewichtsbestimmung gesichert ist. Weiterhin ließ sich 58 durch Natriumborhydrid zu 57 reduzieren (siehe auch Schema 2). Derartige Reaktionen vollziehen sich normalerweise unter Retention der Konfiguration am Quecksilber-tragen-

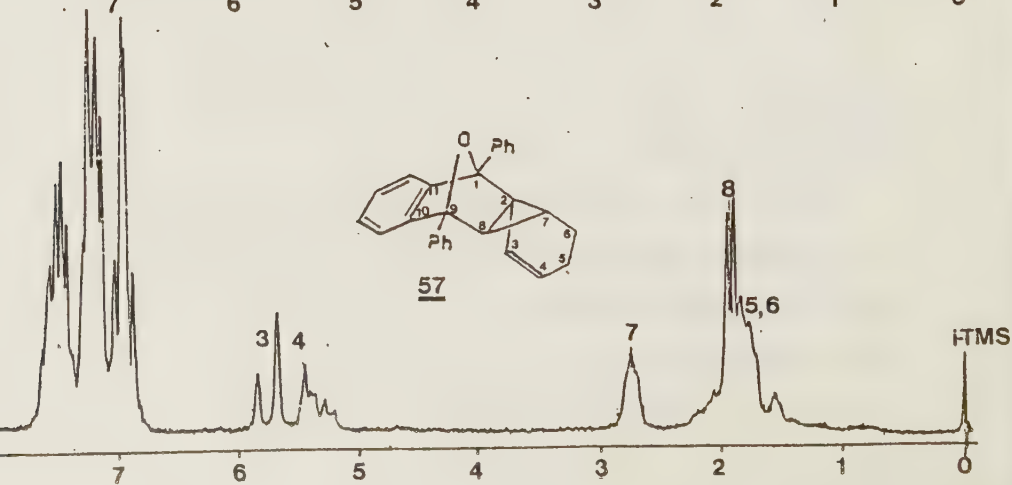
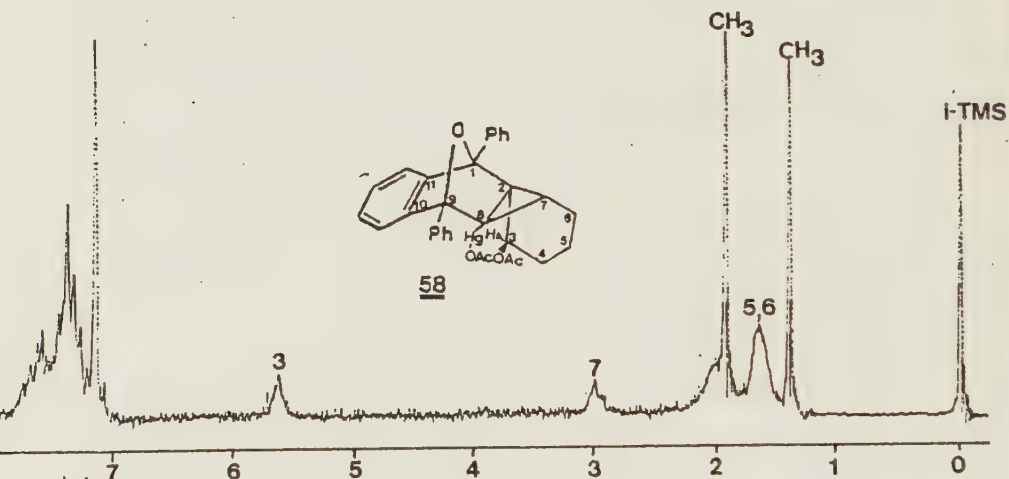
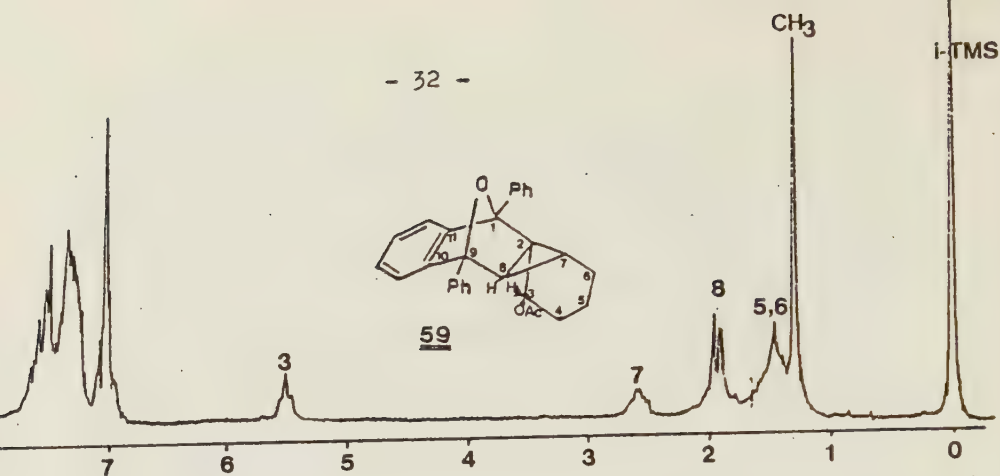
den Kohlenstoff ³¹). Im vorliegenden Fall erzwingt zudem die Geometrie des Quecksilber-organischen Produktes die Retention der Boran-Atreduktion und damit einen stereochemisch eindeutigen Verlauf.

Um das 1:1-Addukt 58 in brauchbarer Ausbeute zu erhalten, war ein zehnfacher Überschuß an Quecksilber(II)-acetat notwendig. Setzte man das Propellan 34 mit einem Unterschuß an Quecksilber(II)-acetat um, so isolierte man nicht das Norcaren-Derivat 57, sondern neben geringen Anteilen an 58 das Dien 56.

5. 3. 34 und Eisessig

Analog der Addition von Quecksilber(II)-acetat lieferte die Umsetzung mit Eisessig nur das 1:1-Addukt 59. Die spezifische Bildung der Addukte 58 und 59 und ihre Überführung in das entsprechende Norcaren-Derivat 57 ermöglichte auch eine eindeutige Aussage über Strukturen der Norcarene, die sich aus den [3.1.1]Propellanen 15, 35 und 36 ergaben. Deshalb soll an dieser Stelle eine detaillierte Strukturdiskussion geführt werden, wozu vor allem das ¹H-NMR- und das ¹³C-NMR-Spektrum herangezogen werden müssen.

Es sei schon eingangs erwähnt, daß sich die Spektren von 58 und 59 (Abb. 2 und Abb. 3) sehr gleichen, weshalb die Argumente, die die Struktur von 59 sichern auch für 58 gelten.



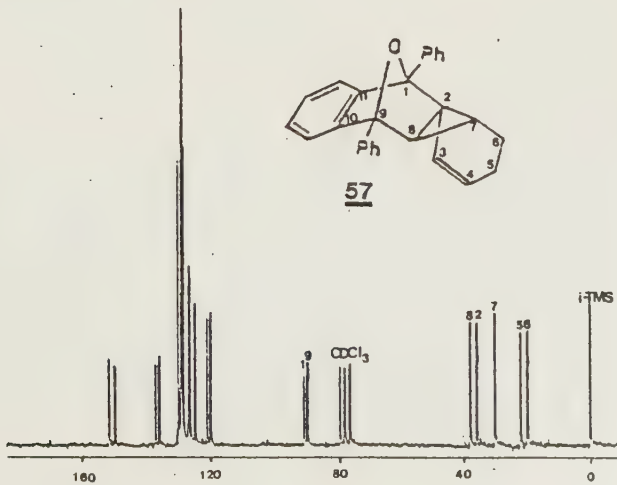
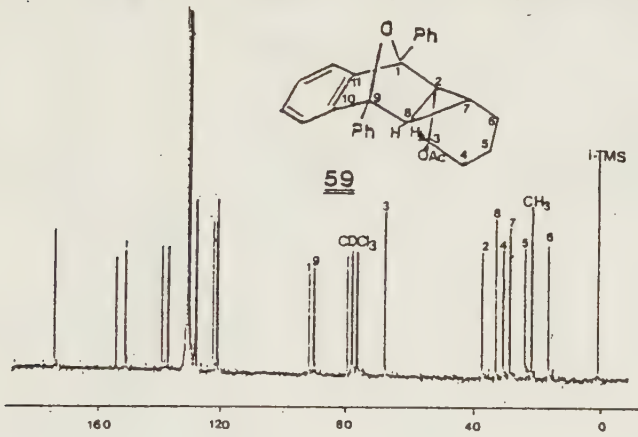
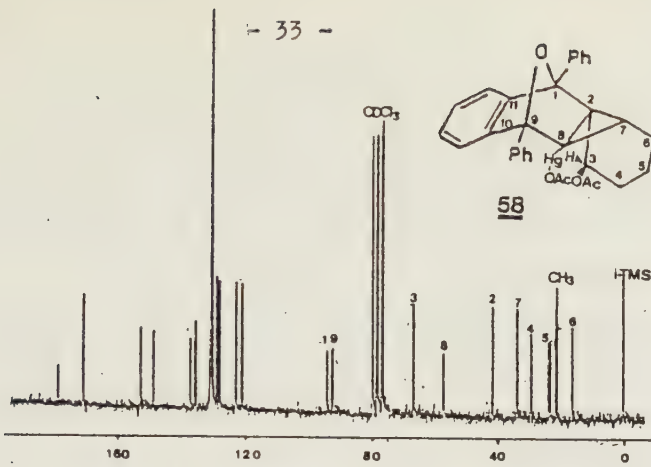


Abb. 3 ^{13}C -NMR-Spektren von **57**, **58** und **59** (in CDCl_3)

Besonders signifikant im ^1H -NMR-Spektrum von **22** sind die Signale für die Acetylgruppe bei 1.30 ppm, für das 7-H bei 2.96 - 3.16 ppm und für das 3-H, das extrem tiefelfeldverschoben bei 5.52 - 5.67 ppm erscheint.

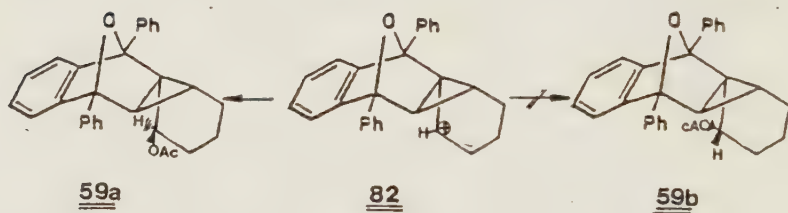
Der Hochfeldschiebung des Methylrestes der Acetylgruppe ist nur dann zu verstehen, wenn er im Hochfeldkegel des ankondensierten Aromaten zu liegen kommt. Das Molekülmodell deutet an, daß dies nur möglich ist, wenn eine der zur Sauerstoffbrücke anti-ständigen Bicyclobutan-Seitenbindungen geöffnet wird.

Gestärkt wird diese Annahme durch das 7-H-Signal, dessen Tiefelfeldverschiebung durch eine " Through-Space-Wechselwirkung " mit den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffbrücke verursacht wird, was ebenfalls die Öffnung einer anti-ständigen Bicyclobutan-Seitenbindung voraussetzt.

Auf Grund der ^1H -NMR-shift-Versuche mit $\text{Eu}(\text{FOD})_3$, die die Signale der Acetylgruppe und des 3-H gleichsinnig und im selben Ausmaß tiefelfeld verschoben, ist zweifelsfrei gesichert, daß das Signal bei 5.52 - 5.67 ppm vom 3-H und nicht vom 7-H verursacht wird.

Gestützt wird diese Aussage weiterhin durch ^1H -NMR-Entkopplungsexperimente. Strahlte man bei 2.60 ppm (7-H) ein, so veränderte sich das Dublett bei 1.95 ppm (8-H) zum Singulett. Einstrahlung bei 3-H veränderte das restliche Spektrum nicht wesentlich.

Ein weiteres Strukturproblem stellte die Konfiguration an C-3 dar. Wird eine der anti-ständigen Bicyclo-[1.1.0]butan-Seitenbindungen gebrochen, so entsteht 82 mit C-3 als planarem Carbeniumionen-Zentrum, das das Acetation von zwei Seiten aufnehmen könnte. Da ein einheitliches Endprodukt isoliert wurde, muß entweder 59a oder das diastereomere 59b vorliegen. Offensichtlich addiert das Acetation unter Bildung von 59a. Die Annäherung des Anions von der Gegenseite wird vermutlich durch den Phenylrest an C-1 sterisch behindert. Die Lage der Methylgruppe des Acetatrestes im Hochfeldkegel des Benzorestes steht ebenfalls mit 59a im Einklang.



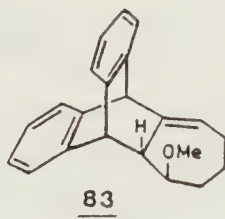
Erhitzte man das Acetat 59 unter reduziertem Druck auf 260 °C, so erhielt man zu 78 % das Norcaren 57.

Da Esterpyrolysen als cis- β -Eliminierungen ablaufen und das Kohlenstoffgerüst unverändert bleibt, folgt aus der Struktur von 59 zwangsweise die des Norcarens 57.

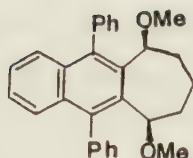
Wenn man die Argumente für die Konstitutionssicherung von 59a und des Norcarens 57 als gültig ansieht, dann lassen sich aus ganz entsprechenden Überlegungen auch eindeutige Aussagen über die Konstitution der Norcarene 63, 68 und 70 machen.

5. 4. Säurekatalysierte Methanolysen von 15 und 34

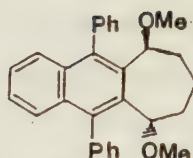
Szeimies-Seebach gelang es, an das Propellan 3 in guter Ausbeute säurekatalysiert Methanol zu addieren, wobei das Addukt 83 entstand.



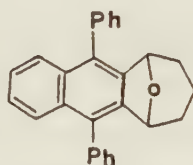
Die entsprechende Reaktion mit dem Oxa[3.1.1]propellan 34 verlief gänzlich anders. Löste man 34 in Methanol, erhitze zum Sieden und gab einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu, so erhielt man unter heftigem Aufschäumen die beiden Dimethoxy-Additionsprodukte 84a und 84b, sowie den cyclischen Ether 61 im Verhältnis 49 : 37 : 14.



84a

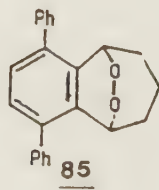


84b



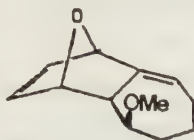
61

Eines der beiden Dimethoxy-Addukte, vermutlich das cis-Isomere 84a, ließ sich aus Pentan analysenrein erhalten, da auf Grund des höheren Dipolmomentes eine geringere Löslichkeit in unpolaren Solventien resultiert. Es wurde durch das ^1H -NMR-, das ^{13}C -NMR- und das Massenspektrum charakterisiert. Die Struktur des zweiten Isomeren, bei dem die Methoxygruppen dann trans-angeordnet sind, gründet sich auf das ^1H -NMR- und das ^{13}C -NMR-Spektrum. Bezüglich der Struktur des Ethers 61 ergeben sich Ähnlichkeiten in den NMR-Spektren mit dem von Zoch erzeugten Endoperoxid 85 ²⁹⁾.



85

Dagegen verlief die Methanoladdition an 15 relativ selektiv und erbrachte als Hauptprodukt das zu 83 analoge Dien 86, dessen Struktur auf den spektralen Daten basiert.



86

5. 5. Halogenadditionen an 3

Das Propellan 3 entfärbte Bromlösungen sowohl bei Raumtemperatur als auch bei -78°C unter Bildung schnell polymerisierender Produkte, die sich nicht isolieren ließen. Setzte man die Primärprodukte sofort mit Butyllithium um und arbeitete wäbrig auf, so erhielt man das Norcaren 39.

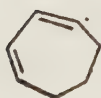
Iod reagierte mit 3 schnell unter Iodwasserstoffentwicklung zu zwei Produkten, die mit überschüssigem Iod und/oder Iodwasserstoff polymerisierten. Behandelte man diese Primärprodukte mit Natronlauge oder Lithiumalanat, so wurde das überschüssige Iod und der Iodwasserstoff entfernt, ohne daß sich die Additionsprodukte veränderten. Die erhaltene Lösung des Gemisches war bei -10°C mehrere Tage stabil. Bei Raumtemperatur spaltete die eine

Komponente Iod ab und lieferte das Dien 37. Setzte man das Gemisch mit Butyllithium um, so erhielt man als einziges Produkt das Dien 37.

6. Diskussion mechanistischer Aspekte elektrophiler Isomerisierungen und Additionen

Obwohl eine mechanistische Untersuchung der oben beschriebenen Reaktionen nicht Gegenstand dieser Arbeit war, läßt sich aus dem erhaltenen Material eine mechanistische Interpretation ableiten, die allerdings durch weitere Experimente noch erheblich verfeinert werden kann.

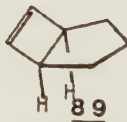
Die rasche Ringöffnung von Bicyclo[1.1.0]butanen durch elektrophile Katalysatoren ist durch Arbeiten von Gassman und Paquette gut untermauert ³²⁾. Aus dem Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (75) wurden durch verschiedene Katalysatoren die Isomeren 87 - 90 erhalten.



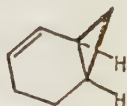
87



88



89



90

Meine Untersuchungen erbrachten ausschließlich Derivate, die sich von 87, 88 und 90 ableiten. Zwar er-

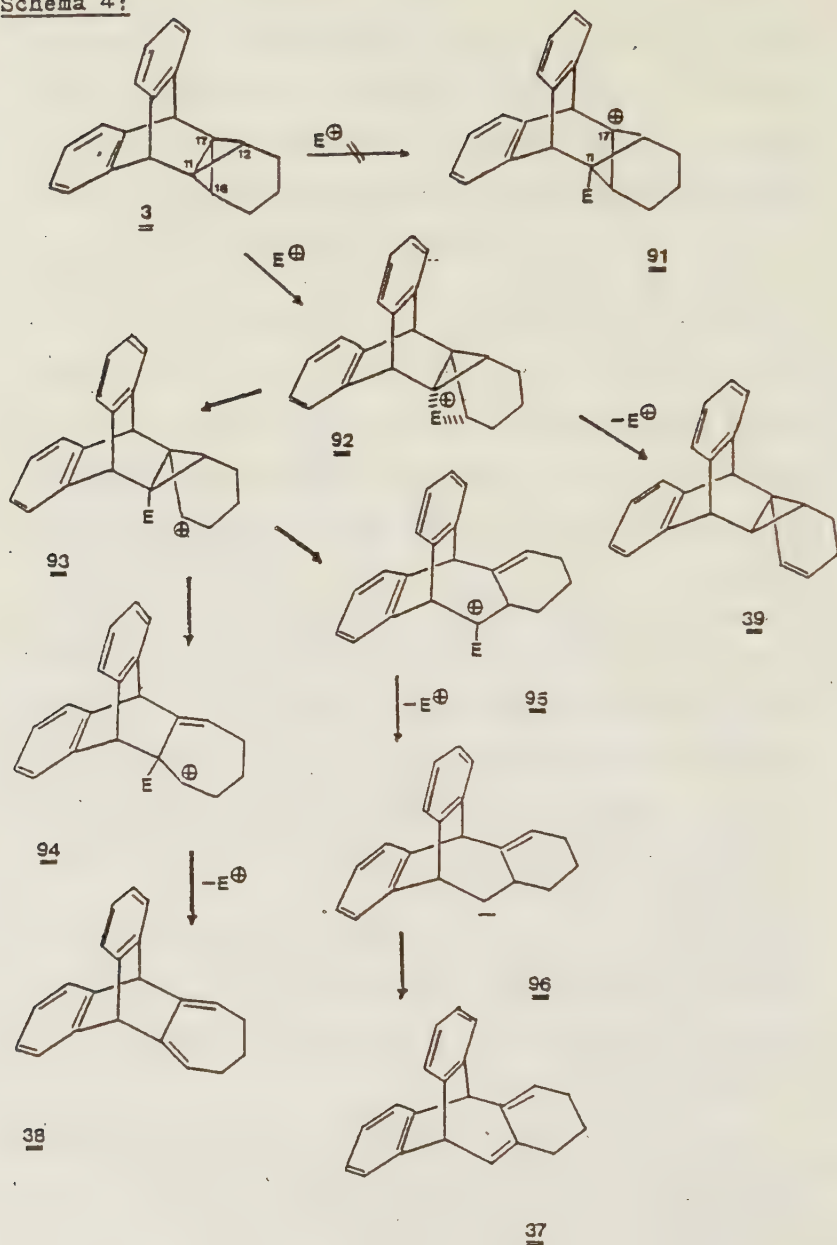
schließt sich aus der Kenntnis der Konstitution der Endprodukte noch kein eindeutiger Mechanismus. Die Einheitlichkeit der Endprodukte bei zahlreichen Umlagerungen weist aber auf grundlegende mechanistische Gemeinsamkeiten der Umlagerungsreaktionen hin, für die vermutlich nur enge Variationsmöglichkeiten existieren.

Greift das Elektrophil das zentrale Kohlenstoffatom (C-11) der Propellan-Einheit von der Rückseite an, so wird vermutlich die Bindung (C-11 - C-17) nicht geöffnet; hierbei würde nämlich das Kation 91 entstehen, dessen ionisches Zentrum (C-17) pyramidale Konfiguration hätte. Diese geometrische Anordnung ist aber energetisch ungünstig ³³⁾, Deshalb wird anstelle der zentralen Bicyclobutan-Bindung wohl eher eine Seitenbindung geöffnet, wobei das Carbeniumion 93 entsteht, das seine Restspannung durch zwei mögliche Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerungen ³⁴⁾ verlieren kann, die zu den Ionen 94 bzw. 95 führen. Durch Eliminierung des Elektrophils entsteht aus 95 das Carben 96, das unter 1,2-Wasserstoffverschiebung zu 37 abreagiert, und aus 94 das Dien 38 (siehe Schema 4).

Auf Grund der hohen Selektivität der Katalysatoren bezüglich der Bildung des Diens 37 erhebt sich die Frage, warum der Übergang von 93 zu 95 erheblich rascher erfolgt als der von 93 zu 94.

Die beiden Carbeniumionen unterscheiden sich grundlegend. 94 ist ein metallkomplexiertes Olefin, das man formal auch als Metallacyclopropyl-Kation betrachten kann, während 95 einen Metall-Carben-Komplex darstellt. Die

Schema 4:



Stabilität der Metall-Olefin-Bindung hängt einerseits von der Lewis-Acidität des angreifenden Elektrophils, was zu einer Dreizentren-Zweielektronen-Bindung führt, und andererseits von der Stärke der $d\pi - p\pi$ -Rückbindung ab. Dagegen wird die Stabilität der Metall-Carben-Komplexe ganz wesentlich durch die Metall-Carben- $d\pi - p\pi$ -Rückbindung bestimmt und nur im untergeordneten Maße durch die Lewis-Acidität ³⁵⁾.

Rhodium(I) und Palladium(II) stellen als d^8 -Ionen relativ elektronenreiche Katalysatoren dar, die eine hohe Tendenz zur Rückbindung aufweisen, was die Metall-Carben-Komplexe als Zwischenstufe begünstigt. Zugleich sind sie relativ schwache Lewis-Säuren im Vergleich zu Silber(I) oder Metallhalogeniden wie Aluminiumtrichlorid oder Zinn-tetrachlorid.

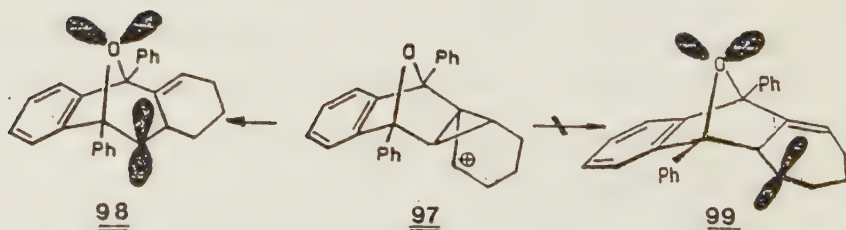


Das Silber(I)-Ion weist d^{10} -Konfiguration auf und besitzt nur das leere s-Orbital zur Aufnahme der Bindungsbeziehung. Um eine Rückbindung zu ermöglichen, muß erst die Promotionsenergie zur Hybridisierung einer d-Funktion mit der s-Funktion aufgebracht werden. Obwohl dieser Energiebetrag gering ist, reicht er offensichtlich aus, um die Bildung des Silber-Olefin-Komplexes zu ermöglichen, was die Bildung von 38 erklären würde.

Die vorstehend geführte Diskussion trifft für die untersuchten [4.1.1]Propellane zu, doch tritt im Falle der Oxa[3.1.1]propellane keine Evidenz für die Bildung der entsprechenden Cycloheptadien-Derivate, z. B. des Adduktes 55, auf.

Wenn der im Schema 4 entworfene Mechanismus richtig sein soll, muß es möglich sein zu verstehen, warum die Bildung der Cycloheptadien-Derivate vom Typ 55 umgangen wird.

Geht man davon aus, daß der Primärangriff des Elektrophils ebenfalls eine Bicyclobutan-Seitenbindung öffnet, so reduziert sich die Fragestellung erneut auf den Übergang von 97 zu 98 bzw. 99. Hier ergibt sich für das Kation 98 eine zusätzliche Stabilisierungsmöglichkeit dadurch, daß eine, wenn auch schwache Überlappung des leeren p-Orbitals mit dem freien Elektronenpaar der Sauerstoffbrücke erfolgt ³⁶⁾. Die Wechselwirkung sollte in 99 viel schwächer sein, wodurch die Bildung von 99 unterbleibt.



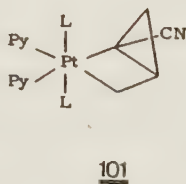
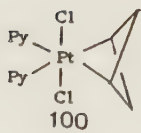
Gestützt wird diese Interpretation durch die Bildung des Zinntetrachlorid-Adduktes 79, dem intramolekularem Abfangprodukt des Carbeniumions 95, und durch das Abfangen des Primärspaltungsproduktes 97 bei der Bildung von 58. Das letzte Beispiel ist vor allem deswegen besonders aussagekräftig, da Quecksilber(II)acetat einerseits in geringer Konzentration die Katalyse zu 56 induziert, andererseits das Addukt 58 ergibt, jedoch nur dann, wenn die Konzentration des Quecksilber(II)acetats sehr hoch ist. Daraus läßt sich schließen, daß die Öffnung der Bicyclo[1.1.0]butan-Seitenbindung zu 97 und die Aufnahme des Anions zu 58 nacheinander und nicht gleichzeitig ablaufen.

Beim Übergang von [4.1.1]- zu [3.1.1]Propellanen nimmt die Bedeutung der Norcarenbildung zu. Gelingt sie bei 2 ausschließlich mit Silylhalogeniden, so kann sie bei den verschiedenen Oxapropellanen mit einer Reihe von Metallhalogeniden induziert werden, wobei darauf hinzuweisen ist, daß manche Katalysatoren bei [4.1.1]Propellanen eine Isomerisierung zu den Retrocarben-Produkten bewirken und bei den [3.1.1]Propellanen Norcaren-Derivate ergeben.

Die Bildung der Norcaren-Derivate 57, 63, 68 und 70 aus 15, 34, 35 und 36 vollzieht sich in sehr hohen Ausbeuten und regiospezifisch. Der Primärangriff des Elektrophils öffnet stets die zum Heteroatom (Sauerstoff oder

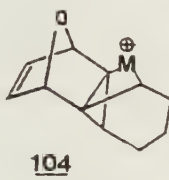
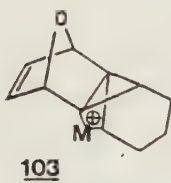
Stickstoff) anti-ständige Bicyclo[1.1.0]butan-Seitenbindung. Über die Ursache dieses Phänomens können wir keine begründeten Aussagen machen. Ungewiß ist, ob es sich hier um einen elektronischen oder mehr sterischen Effekt handelt.

Untersuchungen von Dunitz ³⁷⁾ haben erkennen lassen, daß die Elektronendichte der zentralen Propellan-Bindung sehr gering ist. Andererseits konnte er auf der substituentenfreien Seite des invertierten Kohlenstoffatoms keine Bindungselektronendichte nachweisen, wohl jedoch entlang der Bicyclo[1.1.0]butan-Seitenbindungen. Daher erscheint mir ein Angriff auf die Bicyclobutan-Seitenbindungen, wie er auch schon von Paquette im Falle der Magnesiumbromid-katalysierten Umlagerung gewisser Bicyclo[1.1.0]butane formuliert wurde ³⁸⁾, wahrscheinlicher. Hierbei sollte das Assoziat 92 entstehen. Ob 92 als metallacyclische Zwischenstufe durchlaufen wird, wie 100 und 101 ^{39, 40)}, oder ob 92 nur als Übergangszustand anzusehen ist, läßt sich nicht entscheiden.



L = Cl
L = H

Wenn Metallacyclen vom Typ 101 tatsächlich Zwischenstufen bei der Norcarene-Bildung darstellen, dann wird verständlich, warum aus 34 57 und nicht 102 gebildet wird. Den entsprechenden Metallacyclen käme die Konstitution 103 und 104 zu. In 104 liegen Sauerstoffbrücke und Metall aber so nahe, daß hier mit sterischen, destabilisierenden Wechselwirkungen zu rechnen ist.



Analog zu Isomerisierungen von Bicyclo[1.1.0]butanen zu Vinylcyclopropanen, die wohlbekannt, aber mechanistisch nicht eindeutig geklärt sind, muß auch bei den von mir durchgeführten Reaktionen der Übergang von 92 in die Endprodukte ungeklärt bleiben. Die präparative Bedeutung dieser selektiven Umlagerung wird dadurch aber nicht geschmälert.

Eine gewisse Sonderstellung nehmen die Propellane 34 und 35 ein, worauf schon die reduzierte Sauerstoffempfindlichkeit hinweist, die durch Abschirmung der zentralen Propellanbindung durch die Phenyl- bzw. Methylgruppen erklärt wurde ²⁰⁾ (siehe auch 7. 1.).

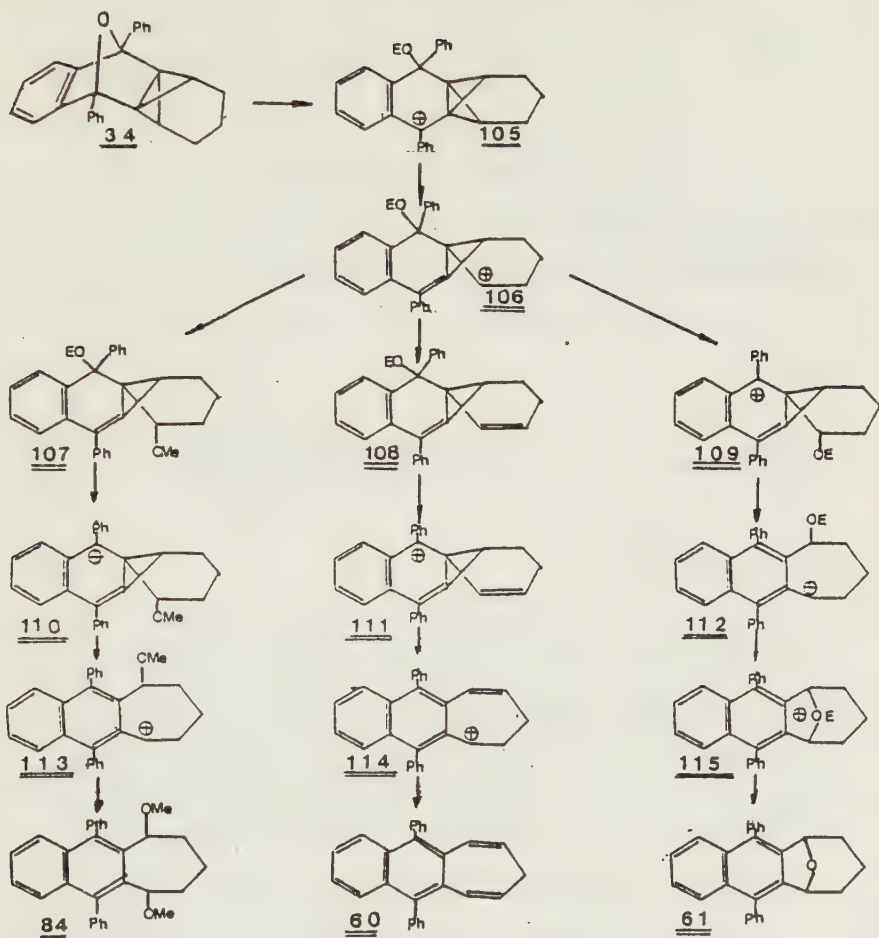
Überträgt man dies Argument auf die elektrophil-

katalysierten Umlagerungen und elektrophilen Additionen des Adduktes 34, so wird der Angriff auf die Bicyclobutan-Einheit langsam und die elektrophile Etherspaltung kann mit der üblichen Isomerisierung konkurrieren.

Im Schema 5 sind mögliche Reaktionswege für die Produkte der Bortrifluorid-etherat-Katalyse zusammengestellt. Es sei betont, daß hier eine spekulative Rationalisierung wiedergegeben wurde, wobei weder die Existenz der formulierten Zwischenstufen gesichert, noch alternative Wege zu den Produkten ausgeschlossen wurden. Der Angriff des Elektrophils liefert das Zwitterion 105, dessen Carbeniumionen-Zentrum durch zwei Arylreste gut stabilisiert ist. Die nachfolgende Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerung liefert das Zwitterion 106, dessen ionisches Zentrum weniger gut stabilisiert ist; als Triebkraft der 105 → 106 Umlagerung kommt die freiwerdende Ringspannung in Betracht. Das Ion 106 kann sich entweder durch Abspaltung eines Protons unter Bildung des Norcaren-Derivates 108 stabilisieren oder aber durch 1,3-Sauerstoffverschiebung, die das Zwitterion 109 liefern sollte. Beide Möglichkeiten werden genutzt.

Aus dem Norcaren-Derivat 108 entsteht unter formaler Abspaltung von Boroxifluorid, nachfolgender Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerung und Abspaltung eines Protons das Cycloheptatrien 60. Die Reaktion von 34 zu 60 ist letztendlich eine Lewis-Säure-katalysierte Dehydratisierung.

Schema 5



$E = H^{\oplus} ; BF_3$

Die Bildung des cyclischen Ethers 61 aus dem Zwitterion 112 entspricht einem intramolekularem Angriff des komplexierten Sauerstoffs auf das Carbeniumzentrum in 112, wobei das Oxoniumion 115 entsteht, das unter Abspaltung des Elektrophils in 61 übergeht.

Der im Schema 5 skizzierte Mechanismus wird durch die Methanolyse gestützt, da das Dimethoxy-Addukt 84 als Abfangprodukt der Ionen 106 und 114 aufgefaßt werden muß, was einer formalen Bisaddition von Methanol an 60 entspricht.

7. Radikalische Additionen an [n.1.1] Propellane

7. 1. Allgemeines

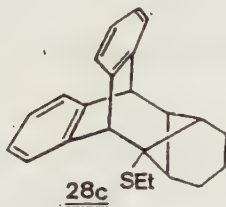
Elektrophile Angriffe verlaufen, wie im letzten Abschnitt erläutert, unter Öffnung einer Bicyclobutan-Seitenbindung. Neueste Ergebnisse deuten darauf hin, daß Alkylradikale nicht wie früher angenommen ⁴¹⁾ planar, sondern pyramidal ⁴²⁾ gebaut sind. Davon unberührt ist die Tatsache, daß Brückenkopf-Radikale bekannt sind ⁴³⁾.

Bicyclo[1.1.0]butane addieren rasch Thiole über einen Radikalkettenprozeß an die zentrale Bindung, wie Szeimies und Mitarbeiter gezeigt haben ^{44, 45)}. Analoge Befunde liegen für eine Reihe weiterer Radikale vor. Exemplarisch sei hier noch die Iod-Addition aufgeführt ⁴⁶⁾.

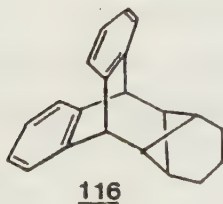
7. 2. Thioladditionen

Ausgehend von 3 ist von Szeimies-Seebach das Thio-phenol-Addukt 28a und das n-Butylthiol-Addukt 28b synthetisiert worden ²⁰⁾.

Analog ließ sich 3 unter Sauerstoffzutritt mit Ethylthiol umsetzen, wobei 28c entstand, dessen Struktur durch die spektroskopischen und analytischen Daten gesichert ist.



Der Versuch, 28c mit Raney-Nickel in Ethanol zu reduzieren, war erfolglos. Zwar wurde das Edukt verbraucht, die Reduktion erfolgte unter Gerüstumlagerungen, die zu komplexen Gemischen führten, deren ¹H-NMR-Spektren keine Hinweise auf den gewünschten Kohlenwasserstoff enthielten.



Das Propellan 30 erwies sich, ebenso wie 34, als stabil gegenüber den Bedingungen der radikalischen Thiol-Addition.

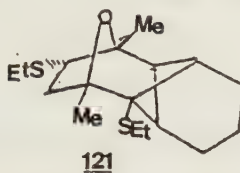
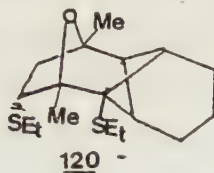
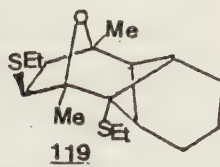
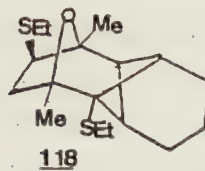
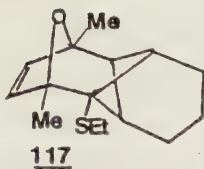
Allerdings erfolgte durch Thiophenol eine Umlagerung zu 56.

Betrachtet man das Molekülmodell von 30 und 34, so zeigt sich, daß sowohl die beiden Methoxygruppen, als auch die beiden Phenylgruppen den Angriff des Thiylradikals sterisch stark behindern. Zudem wären die Thiol-Addukte einer starken Van der Waals-Repulsion ausgesetzt.

Vermischte man unter Sauerstoffzutritt 35 mit Ethylthiol, so erhielt man in Abhängigkeit von der eingesetzten Thioldmenge verschiedene Produkte.

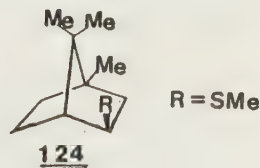
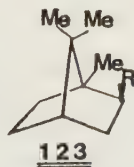
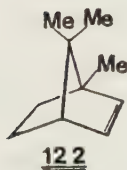
Ließ man äquimolare Mengen Ethylthiol und 35 in Ether reagieren, so bildete sich zu 68 % der Thioether 117. Etwas Ausgangsmaterial und geringe Mengen der Dithiol-Additionsprodukte 118 und 119 ließen sich ebenfalls nachweisen.

Verwendete man einen fünffachen Überschuß an Ethylthiol, so gewann man unter analogen Bedingungen neben etwas Edukt und 117 (18 %) insgesamt 41 % der Isomeren 118 und 119. Die Strukturen der drei Produkte sind durch die spektralen und analytischen Daten zweifelsfrei gesichert.



Interessant an dieser Reaktion ist einerseits die Selektivität des Thiylradikals bezüglich des ersten Angriffs, der ausschließlich die zentrale Bicyclo[1.1.0]-butan-Bindung öffnet, und andererseits die des zweiten Angriffs auf die CC-Doppelbindung, der von den vier möglichen Isomeren nur zwei liefert.

Farrott und Davies konnten in ihren Untersuchungen über radikalische Thioladditionen an substituierten Norbornenen zeigen, daß der Angriff ausschließlich von der exo-Seite erfolgt ⁴⁷⁾. Im Falle des 1,7,7-Trimethylnorbornens 122 wurde sowohl die 2-exo- als auch die 3-exo-Komponente 123 und 124 im Verhältnis 1 : 1 gefunden.



R = SMe

Bei der Reaktion von 117 liegen ähnliche Verhältnisse vor, so daß man davon ausgehen kann, daß auch hier der Angriff von der exo-Seite erfolgen sollte.

Schwieriger war zu klären, welches der beiden exo-Isomeren bevorzugt gebildet wurde. Auf Grund des ^{13}C -NMR-Spektrums, das ein Signal bei relativ tiefem Feld aufwies, und den Intensitätsverhältnissen konnte eine eindeutige Zuordnung getroffen werden. Das oben erwähnte Signal muß zu C-4 von 119 gehören, da nur in diesem Fall das Kohlenstoffatom einerseits Etherkohlenstoff ist, und andererseits zweimal α -ständig zu den Ethylthiolgruppen ist, so daß drei elektronenziehende Gruppen auf C-4 einwirken können. Auf Grund dieser Überlegung gelang es durch ^{13}C -NMR-Integration über die Signale von C-1, C-4 und C-5 das Verhältnis der beiden Isomeren 2-exo zu 3-exo zu 2 : 1 abzuschätzen, was sicher mit einer großen Fehlerbreite zu versehen ist.

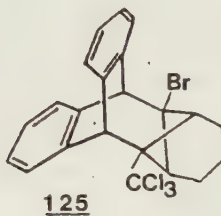
Durch fraktionierende Kristallisation gelang es, die Minderkomponente 118 auf etwa 90 % anzureichern.

Der Versuch einer reduktiven Entschwefelung mit Palladium auf Aktivkohle war erfolglos; 96 % des Eduktes konnten reisoliert werden.

Die Dithiol-Additionsprodukte erwiesen sich gegenüber Triphenylphosphin selbst bei Temperaturen von 200 °C über sieben Stunden als stabil. Erst nach fünf Stunden bei 400 °C zeigte das ^1H -NMR-Spektrum eine Veränderung der Liniensignale des Gemisches.

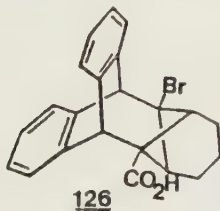
7. 3. Addition von Bromtrichlormethan an 3

Erhitzte man 3 in Tetrachlorkohlenstoff mit Bromtrichlormethan und startete die Reaktion mit Azo-bis-isobutyronitril, so konnte 125 in 68 % Ausbeute rein isoliert werden. Die Strukturzuordnung gründet sich auf die spektroskopischen und analytischen Daten.



Interessant war die Frage, ob 125 zur Carbonsäure 126 umgewandelt werden könnte. Hierzu ließ man das Id-
dukt 125 26 Stunden unter Rückfluß in ethanolischer
Natronlauge sieden. Danach konnte keine Veränderung
des ¹E-NMR-Spektrums des isolierten organischen Materials
nachgewiesen werden.

Ebensowenig reagierte 125 mit salpetersaurer Silber-
nitratlösung.



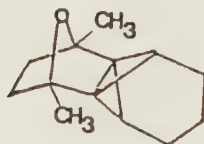
8. Reduktionen diverser [3.1.1]Propellane

8. 1. Diiminreduktion von 35

Diimin hat sich als potentes Reagens zur schonenden Reduktion gespannter polycyclischer Systeme bewährt ⁴⁸⁾. Als Beispiel sei hier die Reduktion von Benzvalen 127 zum Tricyclo[3.1.0.^{2,6}]hexan (128) durch eine Mischung aus Hydrazin und Kaliumhexacyanoferrat(III) angeführt.

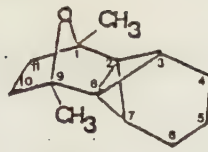


Setzte man 35 unter analogen Bedingungen um, so erhielt man zu 77 % das Reduktionsprodukt 129, dessen Struktur auf den spektroskopischen und analytischen Daten beruht. Strukturbeweisend ist vor allem die Ähnlichkeit des ¹H-NMR-Spektrums von 129 mit dem von 35, das sich nur durch das Fehlen des Olefinsignals von 35 unterscheidet (siehe Abbildung 5).

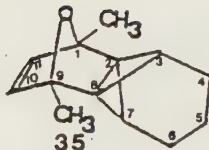
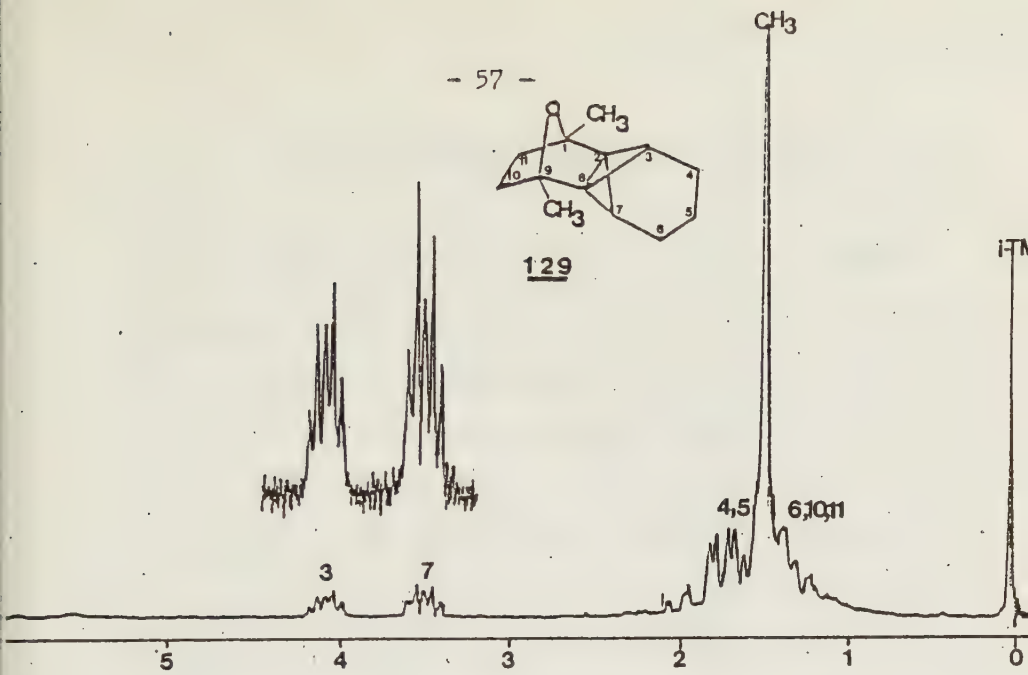


129

- 57 -



129



35

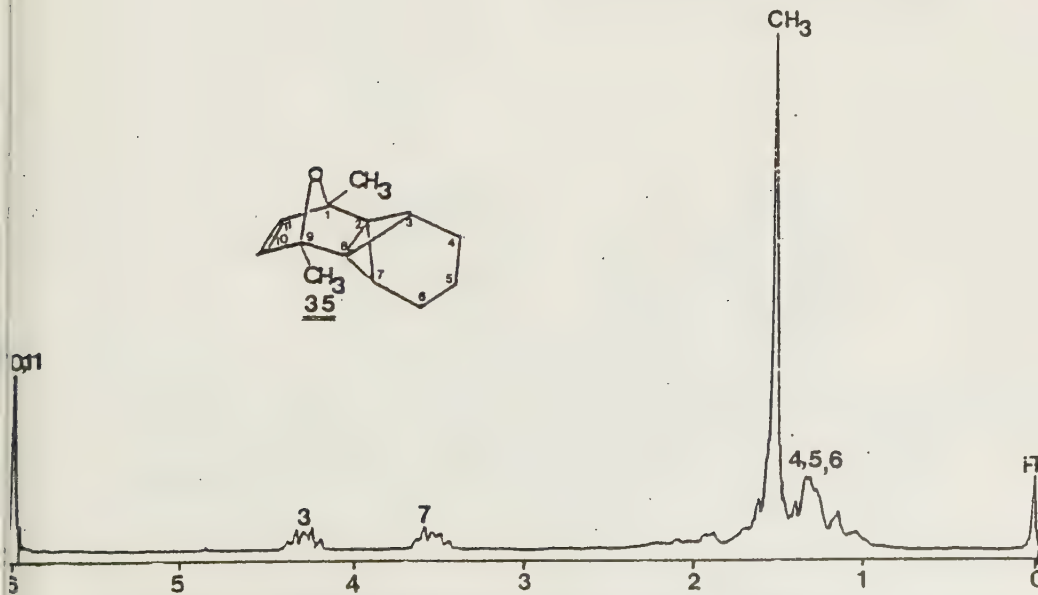
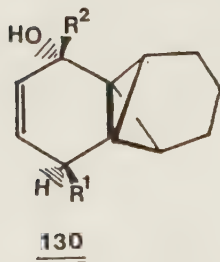


Abb. 5 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 35 und 129 (in CDCl_3)

8. 2. Lithiumalanatreduktionen von 15, 35 und 36

Ether sind gegenüber den meisten Nucleophilen stabil. Im Gegensatz dazu reagiert Ethylenoxid unter Öffnung des Dreiringes mit vielen Nucleophilen. Bei der nucleophilen Etherspaltung der Oxa[3.1.1]propellane des Typs 15 würde sich unter Nachlassen von Ringspannung ein [4.1.1]Propellan vom Typ 130 bilden. A priori war nicht klar, ob das freiwerdende Ringspannungsinkrement ausreicht, die Umwandlung 15 → 130 zu bewirken. Bei der experimentellen Prüfung erwies sich Lithiumalanat als brauchbares Nucleophil.

Rührte man das Propellan 35 in Ether mit Lithiumalanat 12 Stunden bei Raumtemperatur, so erhielt man nach wäßriger Aufarbeitung zu 91 % den Alkohol 130a. Analoge Resultate lieferten 15 und 36.



R ¹	Me	Me	H
R ²	Me	H	H
<u>130</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>

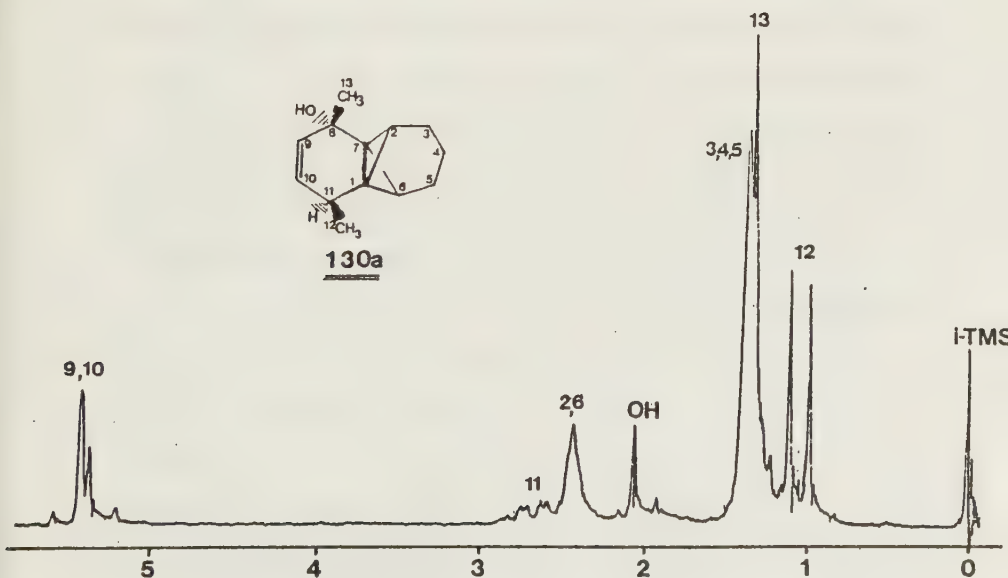
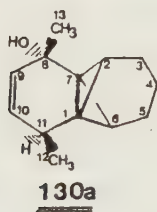
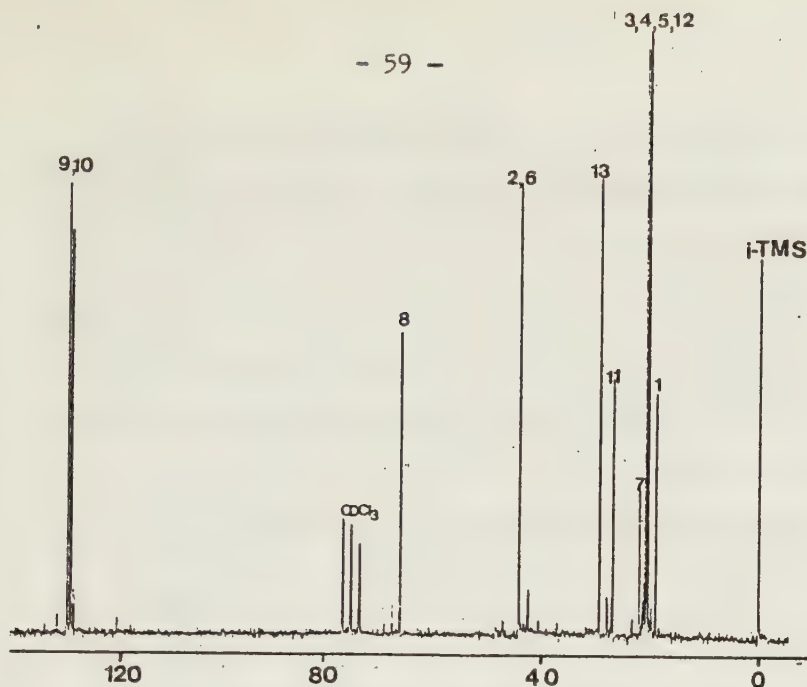
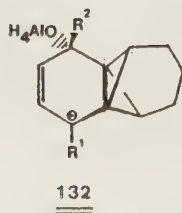


Abb. 6 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum von 130a (in CDCl_3)

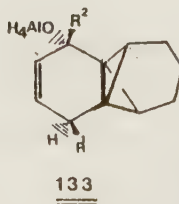
Die Konstitution von 130a - 130c gründet sich auf die spektralen und im Falle von 130a auch auf die analytischen Daten (Abb. 6). Unklar ist noch die relative Lage der Substituenten an C-8 und C-11.

Da im Zuge der Reduktion von 15 und 36 eine thermische Isomerisierung eintrat und die Alkohole 130b und 130c ebenfalls empfindlich sind, gestaltete sich die Reinigung sehr schwierig und war nur teilweise erfolgreich.

Die Stereoselektivität der Etherspaltung von 35 war dennoch überraschend. Das Molekülmodell von 35 deutet an, daß ein Angriff des Lithiumalanates von der Rückseite der Etherbrücke, also S_N2 -artig, nicht möglich da die Raumbeanspruchung der Methylgruppen zu groß ist. Dies steht im Einklang mit der Erfahrung, daß S_N2 -Substitutionen an tertiären Kohlenstoffen nicht ablaufen. Die Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff ist sehr hoch, so daß eine Komplexbildung des Alanates mit dem Ethersauerstoff möglich wäre, aus dem sich das Ionenpaar 132 bilden könnte. Das ionische Zentrum C-11 wird dann durch ein Hydrid reduziert.



R ¹	Me	Me	H
R ²	Me	H	H
<u>132</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>



R ¹	Me	Me	H
R ²	Me	H	H
<u>133</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>

Die Hypothese wird durch das Resultat der Umsetzung von Lithiumalanat mit dem Methylfuran-Addukt 36 gestützt. Das ^1H -NMR-Spektrum des Reduktionsproduktes zeigt für die Methylgruppe an C-11 bei 0.98 ppm ein Dublett und weist auf 133b hin. Offensichtlich wird die Etherbrücke so gespalten, daß das energetisch günstigere Carbeniumionen-Zentrum entsteht, wie an 132b ersichtlich.

9. Zur Photochemie der Propellane und ihrer Isomeren

9. 1. Photolyse der Propellane 3, 34, 35 und 134

Über die Photochemie von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanen, ja sogar über die von einfachen Bicyclo[1.1.0]butanen, ist wenig bekannt. Fujita ⁴⁹⁾ beschreibt die Photolyse des 1-Phenyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptans (132), das zum 1-Phenyl-bicyclo[3.2.0]hept-6-en (136) isomerisiert. Der Mechanismus ist nicht zweifelsfrei geklärt.

Die Propellane 3 und 34 besitzen ebenfalls UV-absorptionsfähige Gruppen, die eine analoge Isomerisierung ermöglichen sollten. Bestrahlte man 3 in Ether mit der Quecksilberhochdrucklampe, so trat keine Reaktion ein. In Gegenwart von Acetophenon als Sensibilisator photoisomerisierte 3 zum Norcaren 39.

Bei Belichtung von 34 bildete sich auch unsensibilisiert das entsprechende Norcaren 57. Hingegen polymerisierten 35 und 134 unter den Bedingungen der Photolyse.

Acetophenon geht beim Bestrahlen mit UV-Licht in einen angeregten Singulett-Zustand über, der rasch und strahlungslos auf den Triplett-Zustand (T_1) zurückfällt. Der Übergang in den Singulett-Grundzustand ist mit einer Spinumkehr verbunden und deshalb verboten. Das Triplett-Acetophenon könnte jedoch in einem Stoßprozeß unter Spinumkehr in den Grundzustand zurückkehren, wenn gleichzeitig $\bar{3}$ in einen Triplett-Zustand übergeführt wird. Vermutlich wird diese Anregung von $\bar{3}$, ebenso wie die unsensibilisierte von $\bar{3}_4$, im aromatischen Teil der Propellane erfolgen. Die beim Übergang in den Grundzustand freiwerdende Energie spaltet nun eine Bicyclo[1.1.0]butan-Seitenbindung. Eine nachfolgende Wasserstoffverschiebung schließt die Bildung von $\bar{3}_2$ bzw. $\bar{5}_2$ ab.

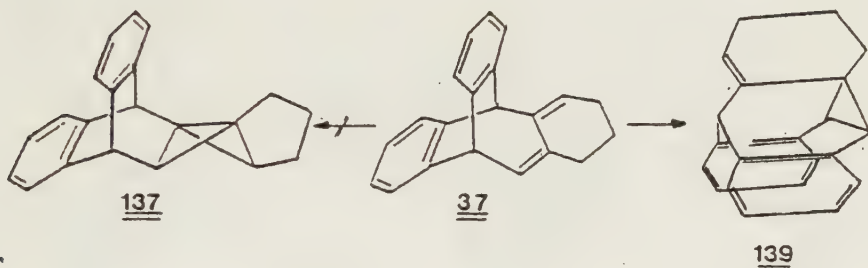
9. 2. Photolyse der exo-Methylen-Derivate $\bar{3}_2$, $\bar{5}_6$, $\bar{6}_2$, $\bar{6}_7$ und $\bar{6}_9$

Die Literatur kennt Beispiele der photochemischen Synthese von Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten aus β -Methylen-cycloalk-1-enen 50).



Die leichte Zugänglichkeit der Derivate 37, 56, 62, 67 und 69 machte Versuche möglich, die zu den Propellanen isomeren Bicyclo[1.1.0]butane vom Typ 137 photochemisch zu erzeugen.

Bestrahlte man 37 in Ether mit der Quecksilberhochdrucklampe, so erhielt man nicht das Bicyclo[1.1.0]butan-Derivat 137, sondern das Barbaralan-Derivat 139, dessen Bildung auf einer Di- π -methan-Umlagerung ⁵¹⁾ beruht.



Die Struktur von 139 gründet sich auf das ^1H -NMR-, das ^{13}C -NMR- und das Massenspektrum, einschließlich der Hochauflösung. Die NMR-Spektren zeigt die Abb. 7.

Die Spiroverbindung 139 ist thermisch sehr stabil; beim Durchleiten durch ein auf 630°C geheiztes Rohr veränderte sie sich nicht. Erhitzte man 139 in Substanz auf 320°C , so ließ sich eine langsame Verkohlung beobachten.

Setzte man 139 analog zu 37 in Naphtalin mit Palladium (10 %)/Aktivkohle bei 200°C um ²⁰⁾, so erhielt man zu 78 % das Homotrypticen 40.

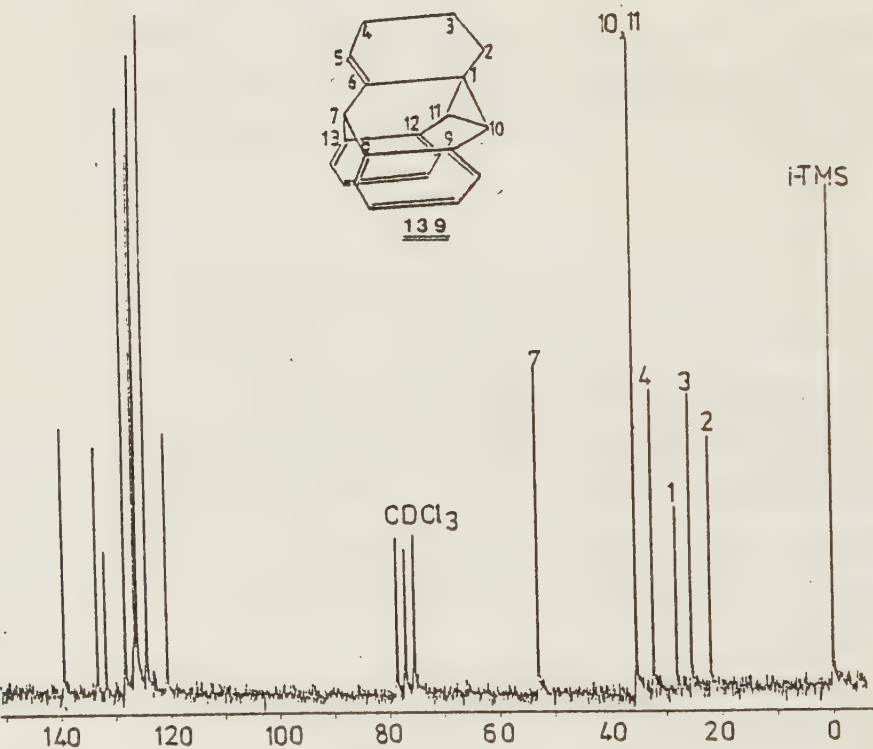
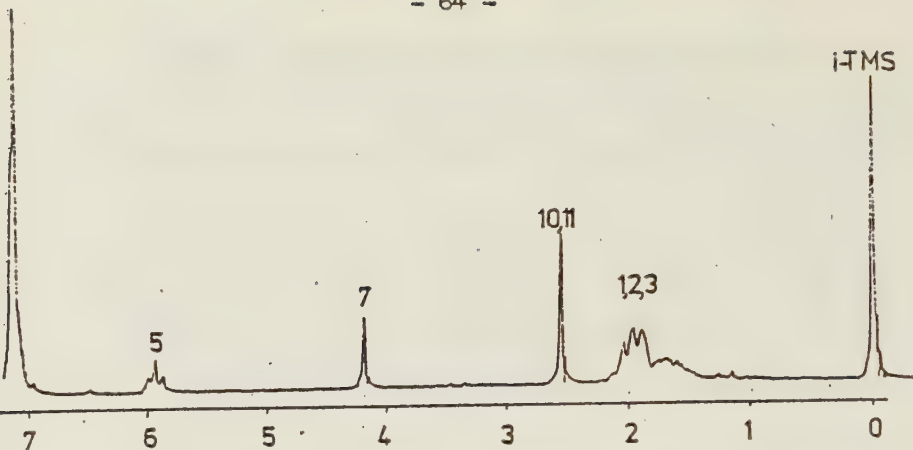
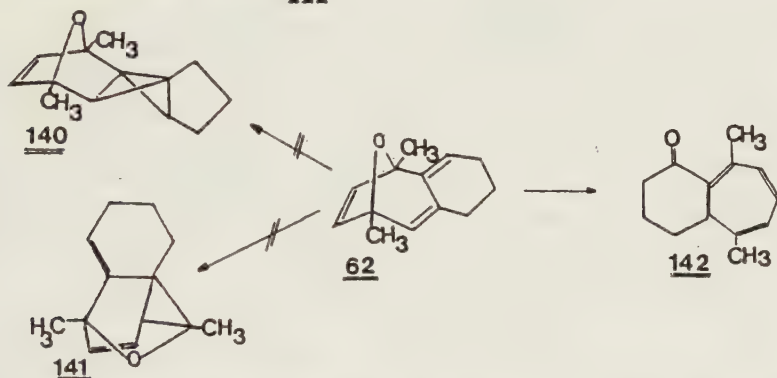


Abb. 7 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum von 139 (in CDCl_3)

Im Gegensatz zu allen anderen Photolysen der exo-Methylen-Derivate lieferte 56 ausschließlich polymeres Material.

Bestrahlte man das Trien 62 in Ether und arbeitete destillativ auf, so erhielt man weder das Bicyclo[1.1.0]-butan 140, noch das Di- π -methan-Umlagerungsprodukt 141, sondern das Trien 142.



Die Strukturzuordnung gründet sich erneut auf das ^1H -NMR-, das ^{13}C -NMR-, das UV-, das IR- und das hochaufgelöste Massenspektrum. Als besonders hilfreich erwies sich das ^1H -NMR-Spektrum, das zwei Triplets bei 2.76 ppm und bei 3.88 ppm im Verhältnis von 2 : 1 aufzeigt. In Verbindung mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum, das nur ein einziges Dublett im Aliphatenbereich bei 50.67 ppm zeigt, erscheint außer dem Homoaromaten 142 keine weitere Struktur denkbar, die die gesamten spektroskopischen Daten hinreichend erklären würde. Nachstehend sind die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren von 142 abgebildet.

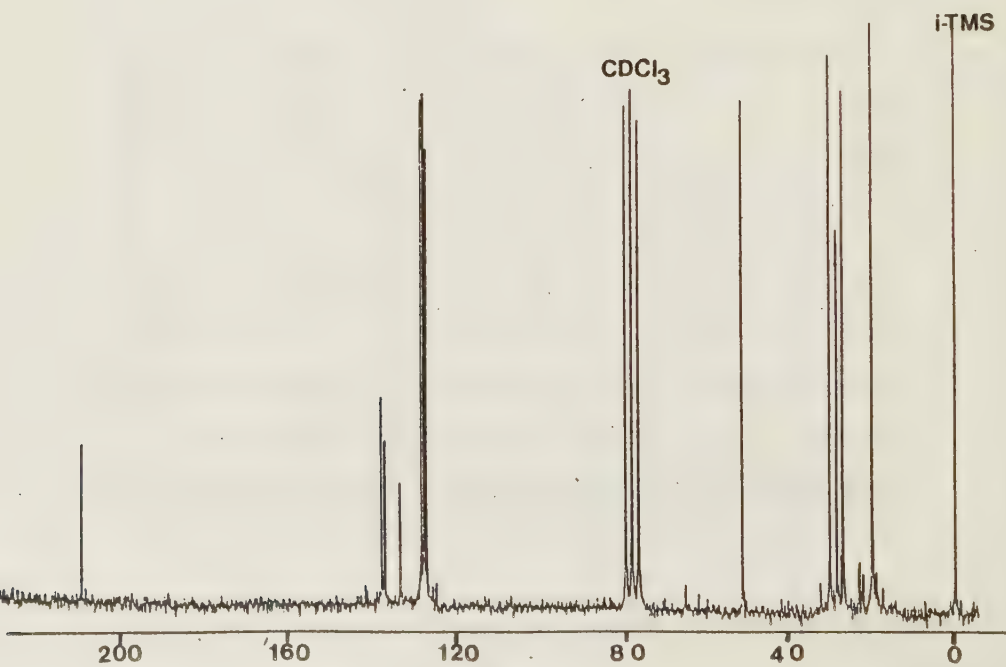
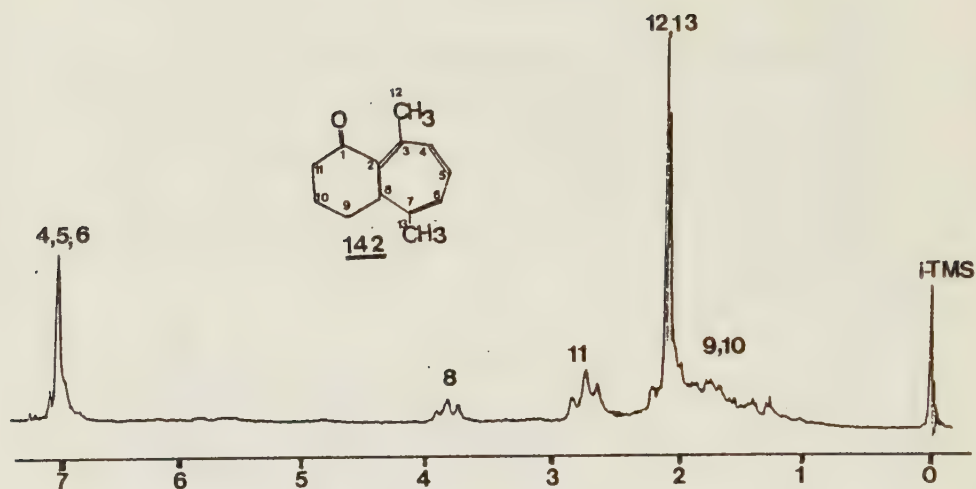
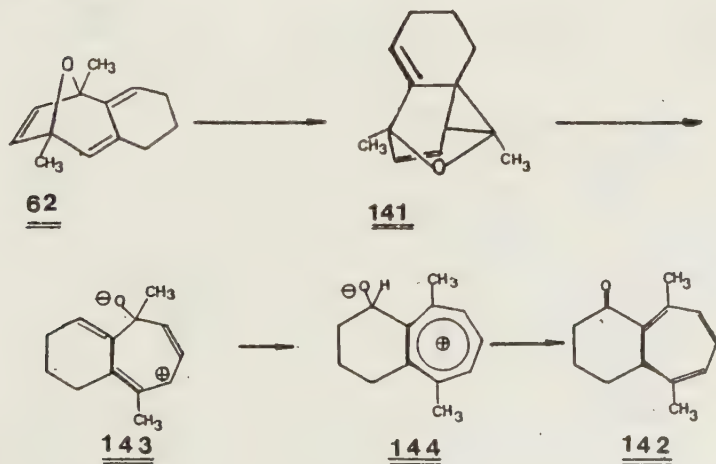


Abb. 8 $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 142 (in CDCl_3)

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß 142 nicht direkt aus 62 gebildet wird, sondern über eine Zwischenstufe, die im Roh- ^1H -NMR-Spektrum noch zu erkennen ist. Erst nach der Destillation hatte sich das Material vollständig umgelagert, wobei neben erheblichen Mengen polymerer Anteile als einziges isolierbares Produkt 142 entstanden war.

Geht man davon aus, daß auch 62 zuerst einer Di- π -methan-Umlagerung unterliegt, so würde 141 entstehen. Die nachfolgende, thermische oder spurenkatalysierte Öffnung der Etherbrücke und des Dreiringes unter Ausbildung des Zwitterions 143 könnte durch eine 1,3-Sauerstoffverschiebung zum Tropyliumion 144 führen. Eine 1,3-Wasserstoffverschiebung zum Trien 142 würde das Reaktionsgeschehen abschließen.

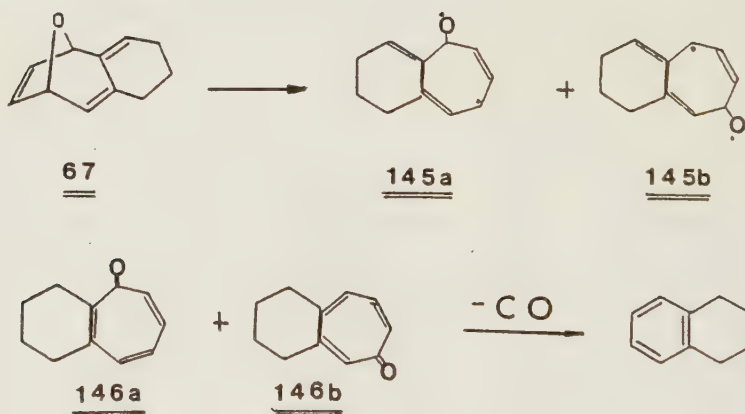
Schema 6



Sowohl 67 als auch 70 eliminierten bei der Photolyse Kohlenmonoxid, wobei Tetralin bzw. 1-Methyltetralin entstand.

Die Anregung des Triens 67 erfolgt sicher im Dien-teil. Diese angeregte Spezies könnte die Etherbrücke unter Ausbildung der Diradikale 145a und 145b öffnen, die sich beide unter 1,5-Wasserstoffverschiebung in die Tropon-Derivate 146a und 146b umlagern können. Von diesen ist bekannt, daß sie leicht Kohlenmonoxid eliminieren ⁵¹⁾, wobei in diesem Fall Tetralin entsteht.

Schema 7



9. 3. Photocyclisierung der Cycloheptadien-Derivate

38, 55, 147 und 148

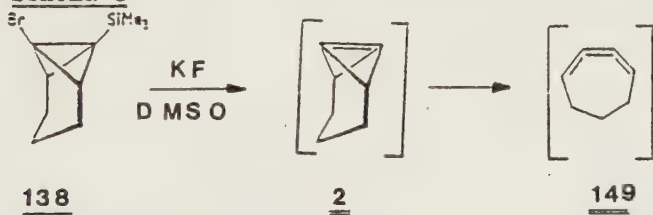
Die photochemische Isomerisierung von cis-ständigen 1,3-Dienen ist eine weit verbreitete Methode zur Synthese von Cyclobuten-Derivaten.

So hat Paquette, ausgehend von 75, über das Cycloheptadien 87 das Bicyclo[3.2.0]hept-3-en (90) sowie verschieden substituierte Derivate synthetisiert ⁵²⁾.

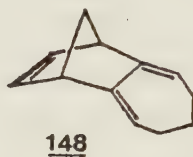
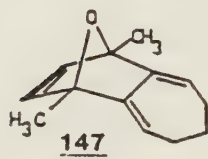
9. 3. 1. Synthese der Ausgangsverbindungen

Die Diene 38, 55 und 147 wurden nach einer von Zoch ausgearbeiteten Vorschrift ⁵³⁾ erhalten; der Reaktionsablauf ist in Schema 8 wiedergegeben.

Schema 8

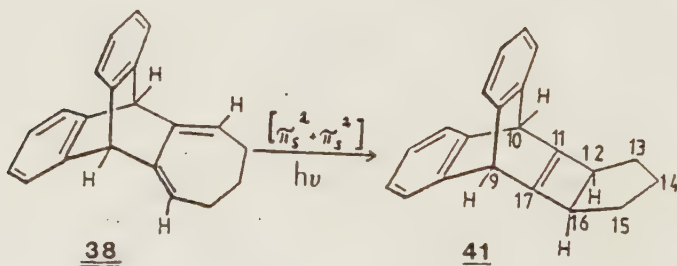


Das Dien 148 war erstmals auf analogem Weg von Meyer erzeugt worden ⁵⁴⁾. Diese Synthese wurde von mir stark modifiziert, was sowohl die Ausbeute erhöht, als auch die Reinigung erleichterte. In Analogie dazu wurde 150 erhalten und spektroskopisch charakterisiert.



9. 3. 2. Photolysen der Cycloheptatrien-Addukte

Das Dien 38 reagierte in Ether bei der Bestrahlung mit einer Quecksilberhochdrucklampe schnell zum Cyclobuten-Derivat 41. Die Struktur des empfindlichen Materials gründet sich auf die ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Massenspektren (Abb. 9).



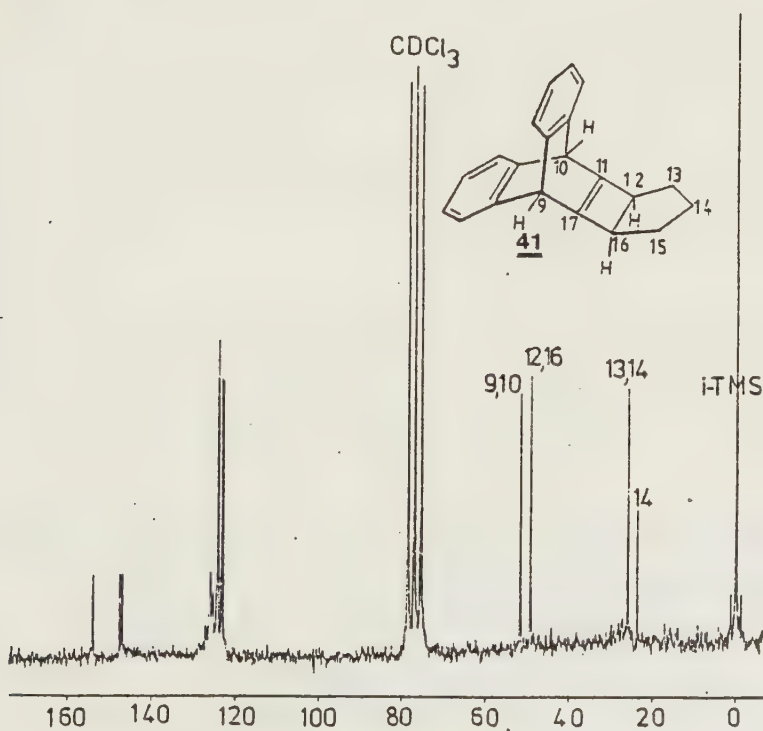
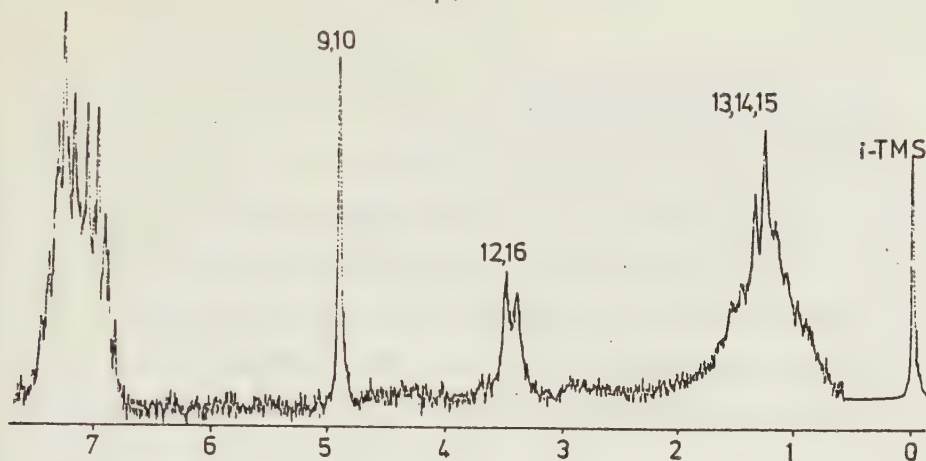
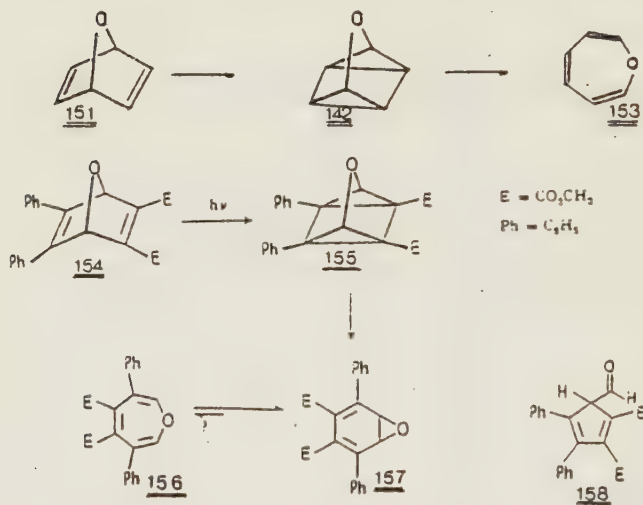


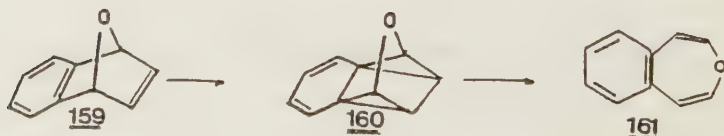
Abb. 9 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum von 41 (in CDCl_3)

Die Photolyse der Diene 55 und 147 lieferte sowohl mit einer Quecksilberhochdrucklampe, als auch mit einer Niederdrucklampe ausschließlich polymeres Material.

Dieses Ergebnis ist nicht verwunderlich. Nach Prinz-bach 55), der aus Oxanorbornadienen Oxaquadricyclane synthetisierte, sind diese thermisch labil und zerfallen je nach Substitution zu verschiedenen Endprodukten. Zwei Beispiele seien hierfür angeführt:



Bemerkenswert ist weiterhin die von Ziegler und Hammond beobachtete Valenzisomerisierung des 1,4-Epoxy-1,4-dihydronaphtalins (159) zum Benz [f] oxepin (161) über das intermediäre Quadricyclan-Derivat 160 ⁵⁶).



Geht man davon aus, daß die Diene 55 und 147 im ersten Schritt eine photochemische Valenzisomerisierung eingehen, so erhielte man intermediär Oxanorbornadiene, die dann rasch zu den entsprechenden Oxaquadricyclanen photocyclisieren sollten. Diese Strukturen stellen [3.2.2]Propellane dar, die zwei über Spirokohlenstoffatome verknüpfte Cyclopropanringe enthalten. Solche Strukturen weisen so viel Ringspannung auf, daß thermische Instabilität zu erwarten ist.

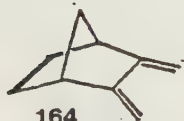


162



163

Der Versuch einer Photocyclisierung von 148 und 150 lieferte ebenfalls nur polymeres Material, obwohl Aue die Photocyclisierung von 164 zu 165 gelang ⁵⁷⁾.



164



165

Offensichtlich ermöglicht auch hier die zusätzliche Doppelbindung in 148 und 150 eine Weiterreaktion, die letztendlich zu polymerem Material führt.

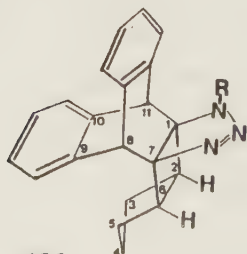
10. Propellansynthesen über das Bicyclo[3.2.0]hepten-Derivat 41

10. 1. Einführung

Die CC-Doppelbindung in 41 ist zweifellos stärker gespannt als in normalen Cyclobutenen. Deshalb sollten analog zu 165 Cyclopropanierung, Epoxidierung und 1,3-Dipolare Cycloadditionen leichter erfolgen und einen Zugang zu verschiedenen [4.3.2]- und [4.2.1]Propellan-Systemen ermöglichen.

10. 2. 1,3-Dipolare Cycloaddition

Die Umsetzung von 41 verlief sowohl mit Phenylazid, als auch mit p-Nitrophenylazid stereoselektiv und bildete nur ein 1:1-Addukt, dem die Konstitution 166 zukommt, die durch die spektroskopischen und analytischen Daten gesichert ist (Abb. 10). Die Frage, ob sich das Azid von der Seite der Cyclobuten-Wasserstoffe, die zu 166 führt, oder von der Gegenseite an die Doppelbindung annähert, wird weiter unten behandelt.



R	Ph	p-NO ₂ -Ph
<u>166</u>	a	b

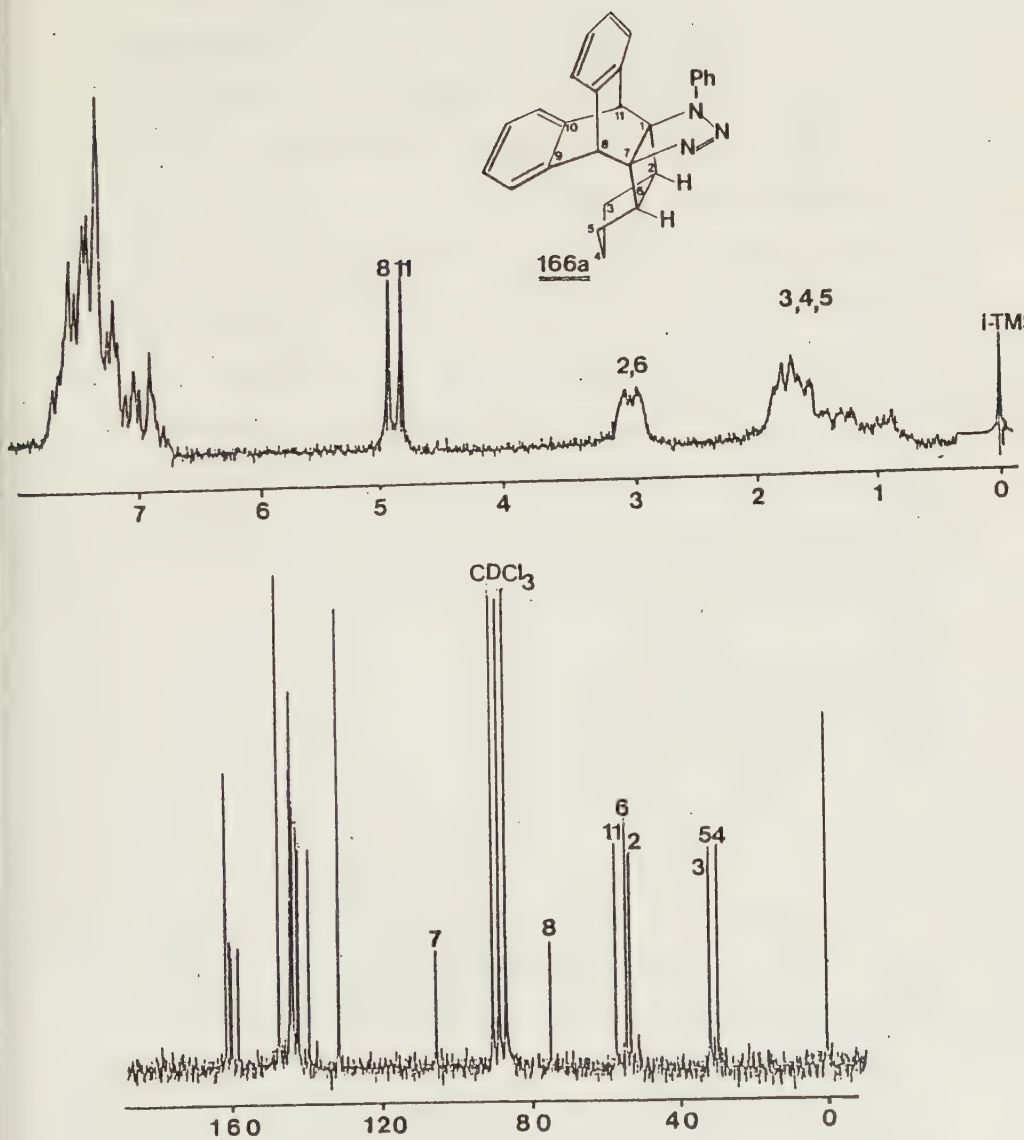
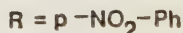
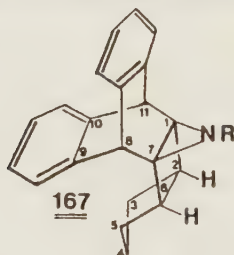


Abb. 10 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR von **166a** (in CDCl_3)

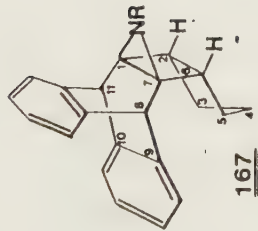
Die 1,3-Dipolare Cycloaddition bildet somit einen einfachen Zugang zu stickstoffhaltigen [4.3.2]Propellanen. Diese Synthesemethode wäre von größerer Bedeutung, wenn es gelänge, an 166 unter Stickstoffabspaltung eine Ringverengungsreaktion zu erzielen.

Der Versuch, thermisch aus 166a Stickstoff zu eliminieren, scheiterte, obschon bei der Thermolyse Stickstoff entwich. Offensichtlich war das Produkt unter den Thermolysebedingungen instabil und polymerisierte.

Bestrahlte man hingegen das Addukt 166b in Ether 15 Minuten bei Raumtemperatur, so erfolgte eine quantitative Stickstoffabspaltung zum [4.2.1]Propellan 167, dessen Struktur auf den spektralen Daten beruht (Abb. 11).



Die Klärung der Frage, ob das Bicyclohepten-Derivat 41 von der Cyclobutan-Wasserstoff-Seite oder von der Gegenseite angegriffen wird, erlaubt eindeutig das ^1H -NMR-Spektrum von 166a, das für die Protonen an C-2 und C-6 Signale bei 2.80 - 3.05 ppm zeigt, die nur dann verständlich sind, wenn die Wasserstoffe 2-H und



R = p-NO₂-Ph

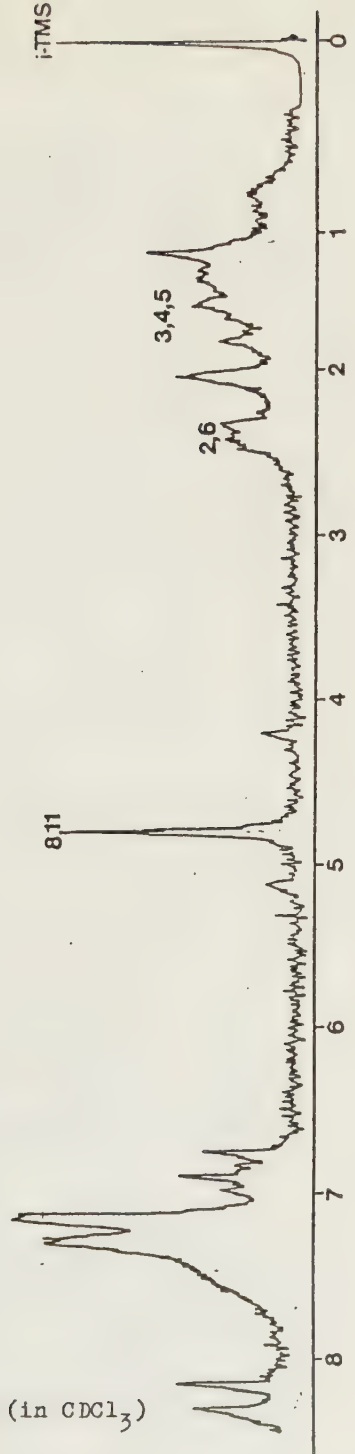
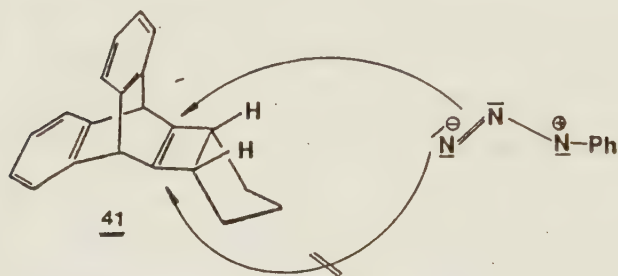


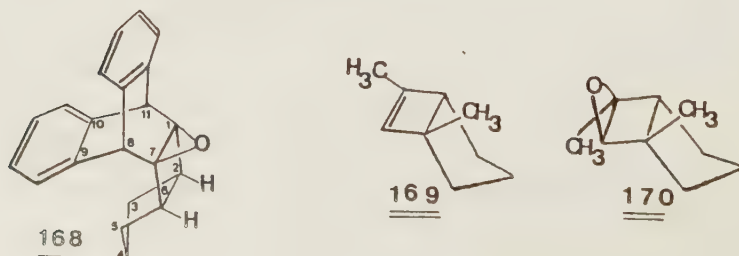
Abb. 11 ¹H-NMR-Spektrum von 167 (in CDCl₃)

6-H in die räumliche Nähe des Stickstoffs zu liegen kommen. 166 ist gleichzeitig das Produkt des sterisch weniger behinderten Angriffs.



10. 3. Epoxidation

Rührte man 41 in Methylenchlorid mit m-Chlorperbenzoesäure, so bildete sich zu 75 % das Epoxid 168 ohne Nebenprodukte. Seine Struktur gründet sich wieder auf das ^1H -NMR-, das ^{13}C -NMR- und das hochaufgelöste Massenspektrum (Abb. 12). Auch hier deutet das ^1H -NMR-Spektrum von 168 auf die syn-Stellung von Sauerstoff und Cyclobutanprotonen. Dies entspricht den Erfahrungen, die bei der Epoxidation von 169 gemacht wurden ⁵⁹⁾.



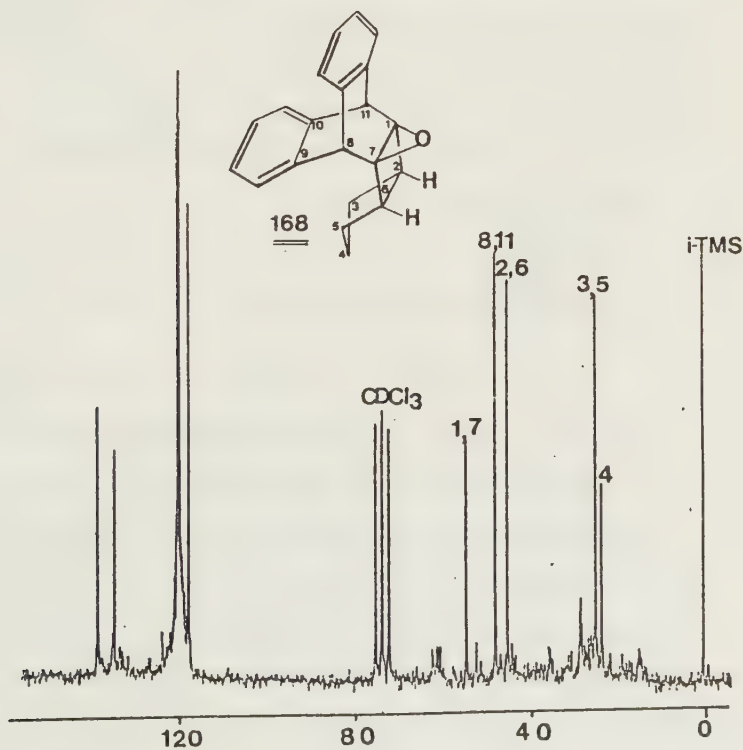
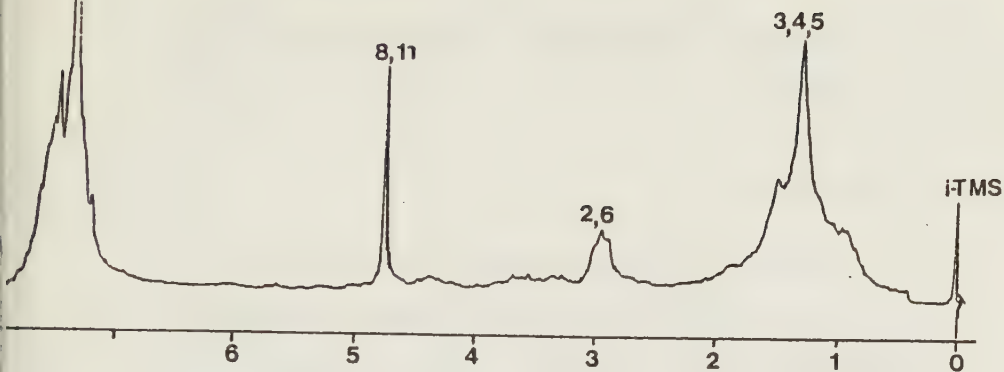


Abb. 12 $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 168 (in CDCl_3)

III. Zur Chemie substituierter Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptane

1. Einführung

Die Chemie der Bicyclo[1.1.0]butane war schon häufig Gegenstand intensiver Untersuchungen. Gassman ⁵⁸⁾ und Paquette ⁵⁹⁾ erarbeiteten einen genauen Einblick in die Mechanistik elektrophiler Umlagerungen zahlreicher Bicyclo[1.1.0]butan-Derivate. Dennoch weist diese Chemie immer noch neue, interessante Aspekte auf, so daß einige ausgewählte Vertreter in die vorliegende Untersuchung aufgenommen wurden.

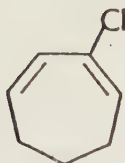
2. Gasphasenthermolysen von 1, 138, 171 und 172

Szeimies und Wiberg ⁶⁰⁾ isolierten bei der Gasphasenthermolyse von 75 als Primärprodukt den Bicyclus 89 und als Folgeprodukt von 89 das Cycloheptadien 87.

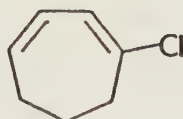
Im Gegensatz dazu stehen die Untersuchungen von Zoch der bei unterschiedlich substituierten Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptan-Derivaten in der kondensierten Phase sehr komplexe Gemische erhielt. Als Beispiel sei die Thermolyse von 1 aufgeführt ⁶¹⁾.



9b



173

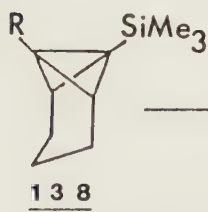


174

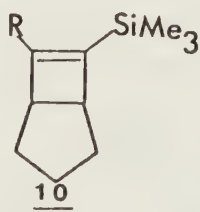


175

Destillierte man 138a und 138b bei reduziertem Druck durch ein auf 430 °C erhitztes Rohr, so erhielt man als einzige Produkte 10a und 10b, deren Strukturen durch die spektroskopischen und analytischen Daten gesichert sind. In Abb. 13 sind das $^1\text{H-NMR}$ - und das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der Bromverbindung 10a dargestellt.



138



10

R	Br	Cl
<u>10</u>	<u>a</u>	<u>b</u>
<u>138</u>	<u>a</u>	<u>b</u>

Die Gasphasenthermolyse von 1 lieferte ein komplexes Gemisch, das mit dem der Lit. ⁶¹⁾ identisch ist.

Selektiver verhielten sich die Seleno- und Thioether 171 und 172, die beide bei thermischer Belastung zu den entsprechenden isomeren Cycloheptadien-Derivaten 176/177 und 178/179 umlagerten. Die Strukturzuordnung beruht auf den spektroskopischen Daten und dem Vergleich mit 180/181 ⁶¹⁾

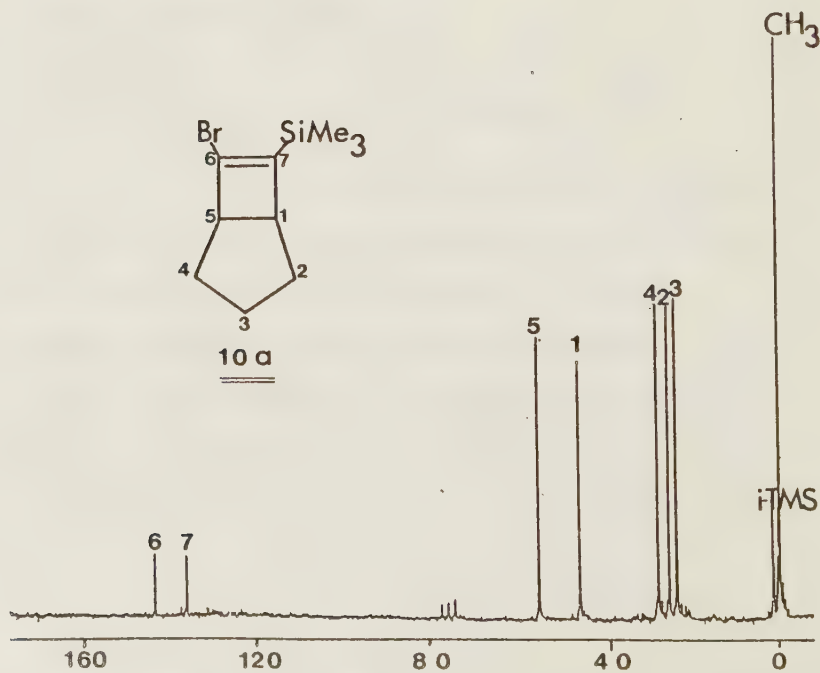
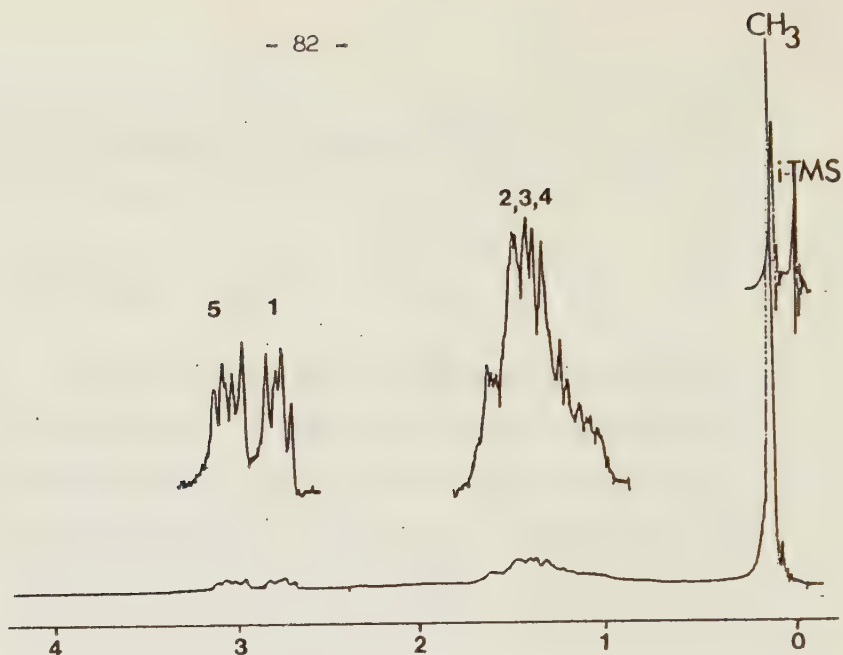
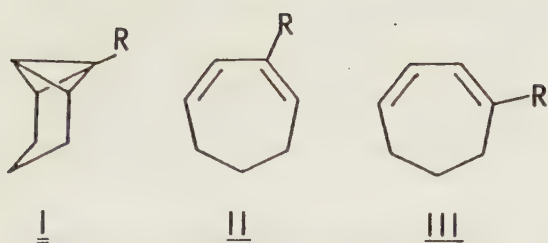


Abb. 13 $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 10a (in CDCl_3)

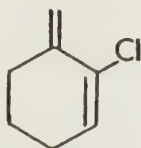


R	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>
SeMe	<u>171</u>	<u>176</u>	<u>177</u>
SPh	<u>172</u>	<u>178</u>	<u>179</u>
SMe	—	<u>180</u>	<u>181</u>

3. Elektrophile Umlagerungen von 1, 138 und 172

Die silberkatalysierte Umlagerung von 1 lieferte ein Gemisch aus 173, 174 und 175 ⁶¹⁾.

Da sich der Rh(I)-Katalysator durch hohe Selektivität der Produktbildung auszeichnet wurde trotz der obigen entmutigenden Ergebnisse eine Umsetzung mit 1 durchgeführt. Die Isomerisierung verlief eindeutig und erbrachte als einziges Produkt das Isomere 182, dessen Struktur durch das ¹H-NMR-, das ¹³C-NMR- und das Massenspektrum, einschließlich der Hochauflösung gesichert ist.



180

Dagegen ergab die Pd(II)-katalysierte Umlagerung von 1 ein Gemisch, das neben geringen Anteilen von 173, 174 und 175 182 als Hauptkomponente enthielt.

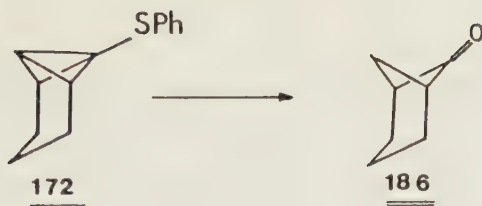
Ließ man 138 in Chloroform mit Silberperchlorat reagieren, so setzte sofort eine stark exotherme Reaktion ein, bei der ein Gemisch mehrerer Komponenten in nicht immer reproduzierbarer Zusammensetzung und Silberbromid entstanden.

Mit dem Rh(I)- und dem Pd(II)-Katalysator konnte in sechs Tagen bei Raumtemperatur keine Veränderung von 138 beobachtet werden.

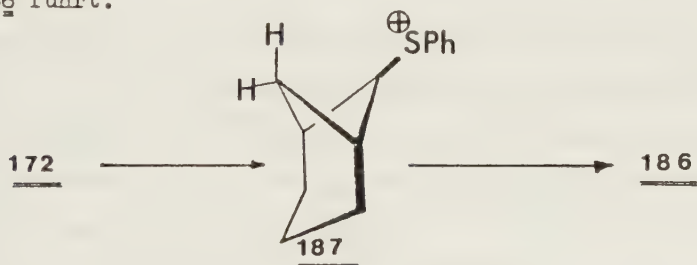
Die von Heilmaier ⁶²⁾ durchgeführte silberkatalysierte Umlagerung von 183 erbrachte als einziges Produkt das Bicyclo[3.2.0]hept-6-en-Derivat 184, während sich 185 gegenüber Silberionen als stabil erwies ⁶¹⁾.



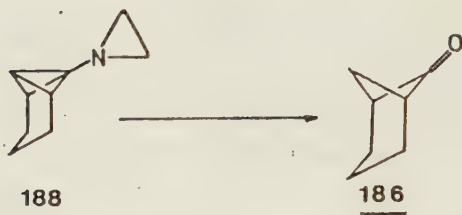
Auf den ersten Blick sehr überraschend verlief die silber- und säurekatalysierte Umlagerung von 172. Beide Reaktionen lieferten das Norpinanon 186, im Falle der Säurekatalyse als einziges Produkt mit 69 %; bei der Silberkatalyse war 186 von geringen Mengen olefinischen Materials begleitet. 183 wurde durch Vergleich seines ¹H-NMR-Spektrums mit einer authentischen Probe ⁶²⁾ identifiziert.



Dieses Resultat bedarf der Interpretation. Die zentrale Bicyclo[1.1.0]butan-Bindung hat hohen p-Charakter⁶³⁾, so daß man 172 formal als Thioenolether betrachten kann. Solche Strukturen werden elektrophil in der 2-Position angegriffen, wodurch die positive Ladung vom Heteroatom stabilisiert wird. Ein solcher Primärschritt würde bei 172 das Kation 187 ergeben, dessen weitere Hydrolyse dann zu 186 führt.



Dieses Verhalten ist nicht ohne Präzedenz. Das Aziridin-Derivat 188 hydrolysierte ebenfalls sehr leicht unter Norpinanonbildung. Analoge Resultate liegen für weitere Amin-substituierte Tricyclo[4.1.0.^{2,7}]heptane vor^{62,64)}.



Die entsprechenden Sauerstoff-substituierten Vertreter lassen sich nicht mehr isolieren, sondern bilden unter den Reaktionsbedingungen 186 ⁶⁵⁾.

IV. Untersuchungen zum Bicyclo[3.2.0]hept-6-in (11)

1. Einführende Übersicht

Die Lebensdauer niedriggliedriger Cycloalkine verringert sich mit abnehmender Ringgröße. Cyclooctin läßt sich noch in Substanz isolieren ⁶⁶⁾, während Cycloheptin bei - 78 °C in verdünnter Lösung eine Lebensdauer von einigen Stunden und Cyclohexin eine von wenigen Minuten besitzt ⁶⁷⁾. Cyclopentin konnte nur noch als kurzlebige Zwischenstufe nachgewiesen werden ^{68 - 74)}. Hinweise auf ein Cyclobutin sind noch nicht bekannt ^{75,76)}.

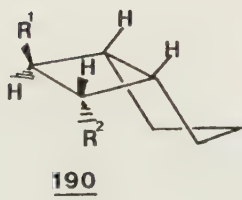
Neuere theoretische Arbeiten ^{3,77)} zeigten jedoch, daß 5 ein lokales Energieminimum auf der C₄H₄-Energiehyperfläche ist - eine notwendige Voraussetzung für das Vorliegen einer Zwischenstufe.

Krebs ⁷⁸⁾ faßt in seinem Überblick über cyclische

Acetylene die Synthesemethoden und Reaktionsmöglichkeiten dieser Substanzklasse zusammen. Unter den aufgeführten Synthesen beanspruchen für uns die 1,2-Dehydrohalogenierungen und die fluoridinduzierten Eliminierungen von β -ständig Halogen-substituierten Organosilanen 79 - 84) besondere Aufmerksamkeit; da die Ausgangsverbindungen leicht zugänglich sein sollten.

2. Darstellung der Modellsubstanzen 9a, 9b und 9c

Die Verbindungen 9a, 9b und 9c ließen sich erwartungsgemäß mühelos synthetisieren. Ausgehend von 89, das durch Photocyclisierung von 87 ⁸⁵⁾ gewonnen wurde, konnten durch Halogen-Addition die Bishalogen-Addukte 190a und 190b erhalten werden. Die Addition verlief streng stereospezifisch trans unter Bildung der d,l-Formen. Die Strukturen 190 gründen sich auf die spektroskopischen und analytischen Daten.



<u>190</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>
R'	Br	Cl	J	Cl
R''	Br	Cl	Cl	J

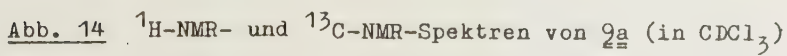
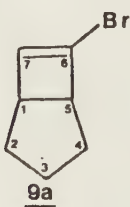
Die Frage, ob 89 von der " Wasserstoff-Seite " oder der " Dreikohlenstoffbrücken-Seite " angegriffen wird, sollte durch Addition von Iodmonochlorid geklärt werden. Hierbei zeigte sich eine geringe Selektivität des Primärangriffs. Es wurden beide trans-Additionsprodukte 190c und 190d im Verhältnis von 5 : 1 gebildet. Dies entspricht nicht ganz den bei der Epoxidation von 169 gesammelten Beobachtungen, die nur das Isomere 170 erkennen ließen ⁵⁹⁾.

Rührte man die Verbindungen 190a - 190d bei Raumtemperatur mit Kalium-tert-butylat in wäßrigem Tetrahydrofuran, so erhielt man die Cyclobuten-Derivate 9a, 9b und 9c, deren Konstitution auf den spektroskopischen und analytischen Daten beruht; im Falle von 9b zusätzlich auf dem Vergleich mit einer authentischen Probe ⁶¹⁾. Die NMR-Spektren von 9a sind in Abb. 14 dargestellt.



<u>9</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
R	Br	Cl	J

Die Halogenwasserstoffeleminierung von 190c und 190d lieferte ein Gemisch der Verbindungen 9b und 9c im Verhältnis 79 : 21. Da sich die Trennung nur sehr verlustreich durchführen ließ, ist diese Synthese für das Iodid



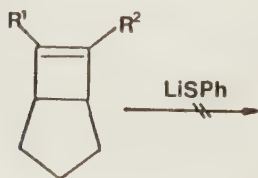
9c nur begrenzt brauchbar. Die NMR-Spektren von 9c (Abb. 15) verdienen besondere Beachtung. Für die formal allylständigen Wasserstoffe (1-H und 5-H) der Bicyclo[3.2.0]hept-6-en-Derivate ergibt sich stets ein charakteristisches Aufspaltungsmuster (Abb. 14); einzig 9c liefert für diese Wasserstoffe, ebenso wie der symmetrische Grundkörper 89, ein Dublett (Abb. 15).

Weiterhin sei vermerkt, daß auf Grund der Konstitution der Ausgangsverbindungen die hier vorgestellten β -Eliminierungen zwangsweise cis erfolgen müssen, weshalb zur Dehydrohalogenierung eine starke Base notwendig ist.

3. Nucleophile Austauschreaktionen an substituierten Bicyclo[3.2.0]hept-6-enen

3. 1. Thiolat-Substitution

Setzte man 9a, 9b und 10a mit Lithiumthiophenolat in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur um, so konnten nach 24 Stunden nur die Ausgangsmaterialien zurückgewonnen werden.



	9a	9b	10a
R¹	Br	Cl	Br
R²	H	H	SiMe ₃

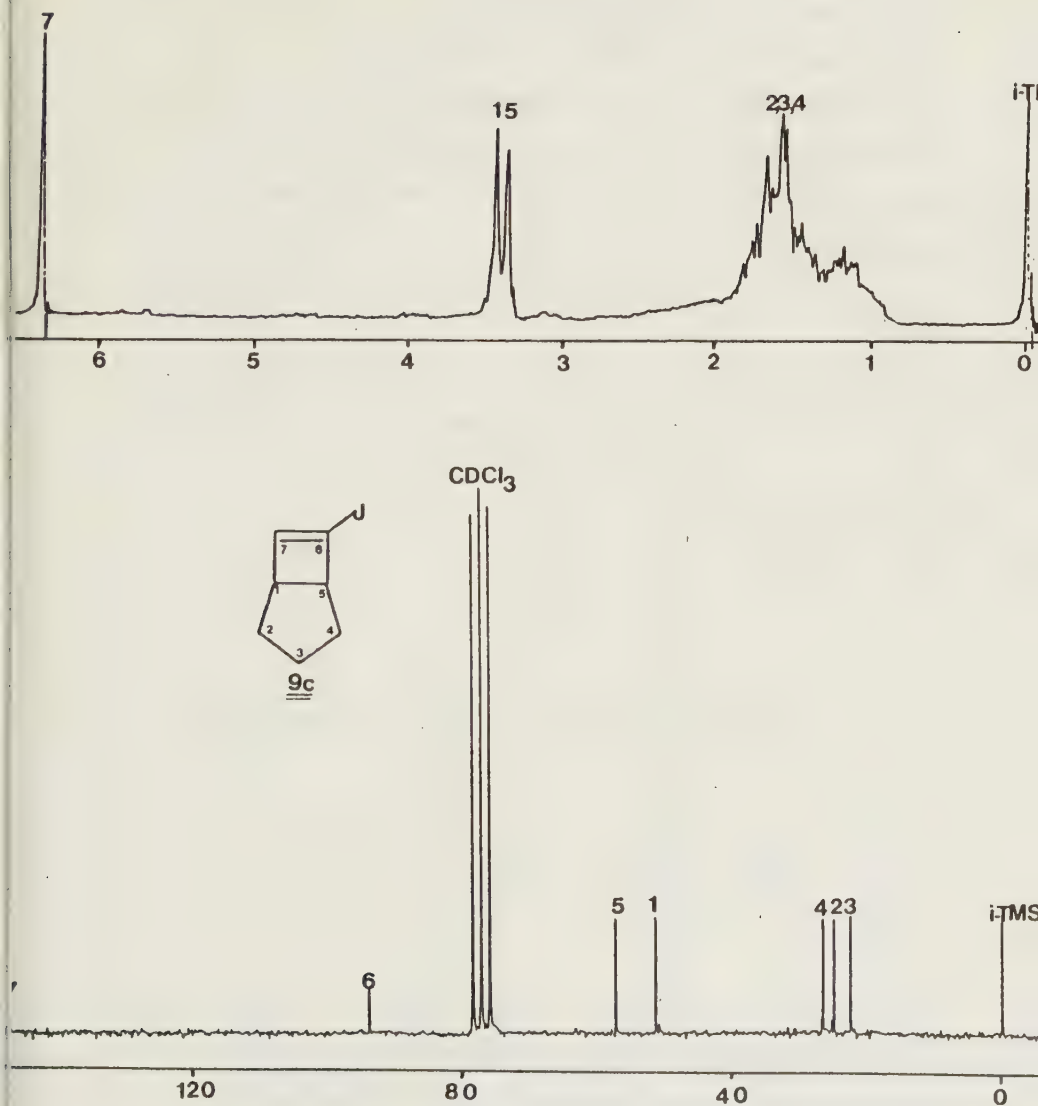
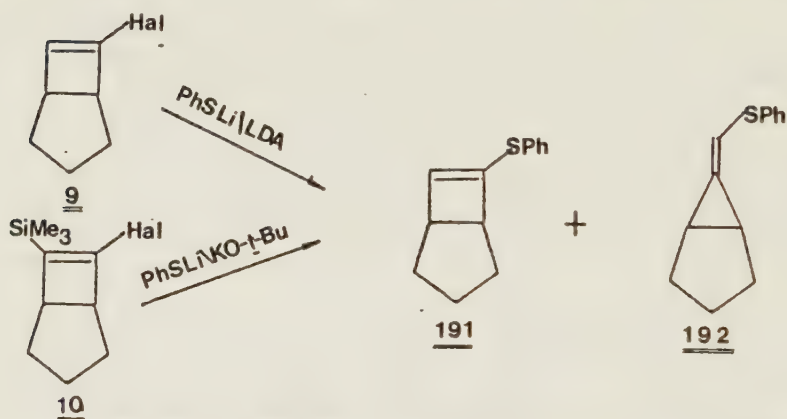
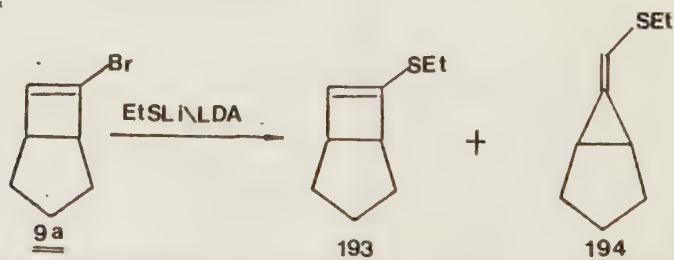


Abb. 15 ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren von **9c** (in CDCl₃)

Die Reaktion von 9a, 9b und 10a mit Lithiumthiophenolat in Gegenwart von stark basischen, aber wenig nucleophilen Hilfsbasen, z. B. Kalium-tert-butylat oder Lithiumdiisopropylamid, lieferte das gewünschte Substitutionsprodukt 191, sowie - überraschend - das Umlagerungsprodukt 192.



Die gleiche Reaktion mit Ethylthiolat erbrachte 193 und 194.



Die Methylenecyclopropane 192 und 194, die als Hauptkomponenten auftraten, konnten rein isoliert und durch die ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und hochaufgelöste Massenspektren strukturell gesichert werden. Das ¹H-NMR- und

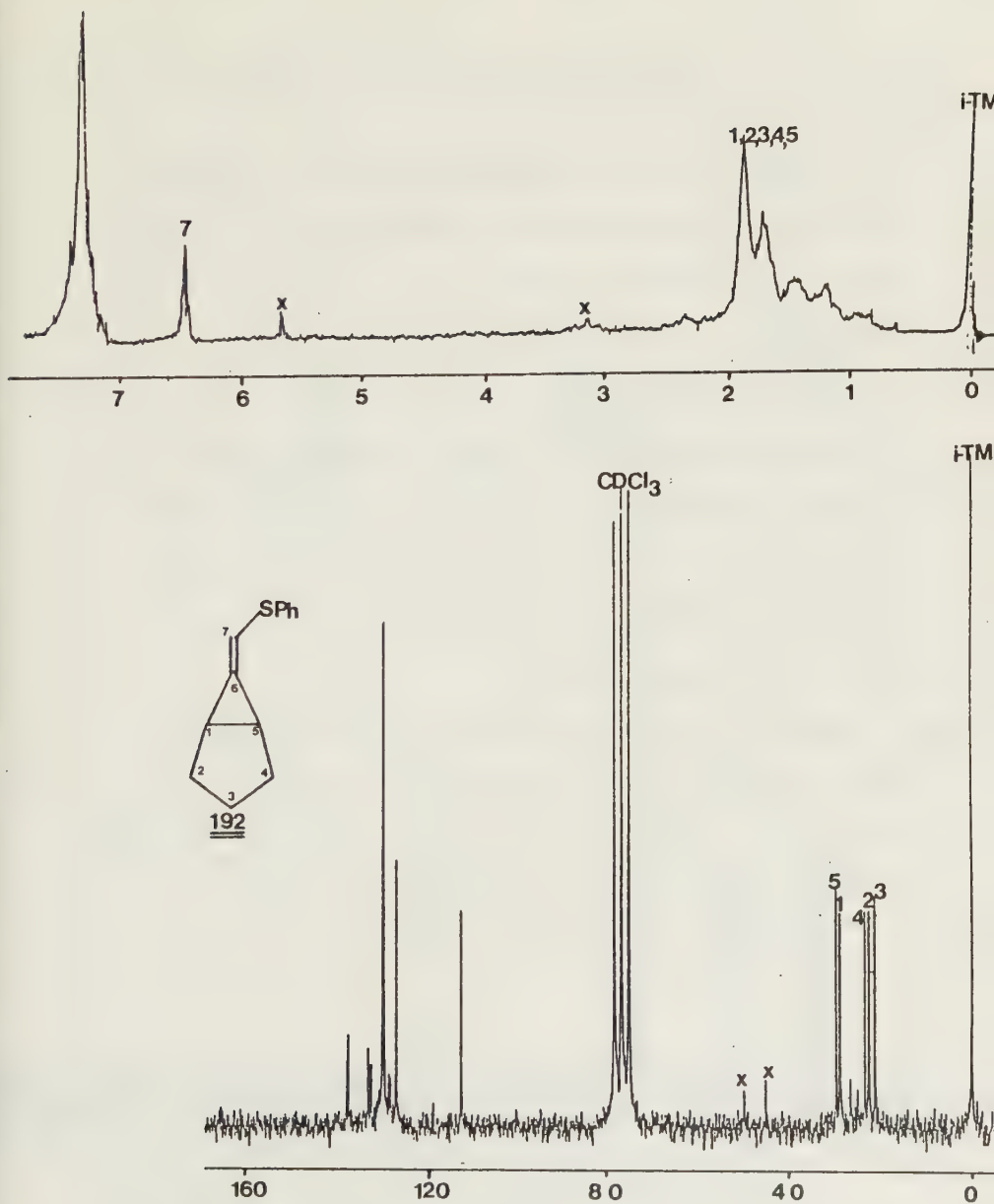


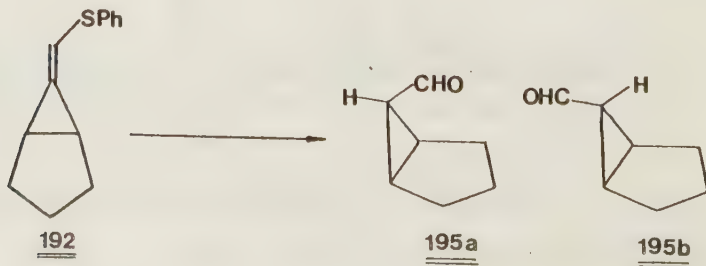
Abb. 16 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum von 192 (in CDCl_3).

Die gesternten Signale gehören zu 191.

das ^{13}C -NMR-Spektrum von 192 ist in Abb. 16 wiedergegeben.

Durch Variation der Versuchsbedingungen, Temperaturerniedrigung und Erhöhung der Konzentration des Thiolates konnte das Verhältnis von 191 : 192 auf 1 : 1 gesteigert werden, was eine spektroskopische Charakterisierung des Bicycloheptenderivates 192 zweifelsfrei ermöglichte. Man beachte in Abb. 17 die typischen Absorptionen der 1- und 5-ständigen Wasserstoffe von 191 im Vergleich zu 192, sowie die ^{13}C -NMR-Signale für C-1 und C-5 in 191 und 192. In Abb. 17 ist das ^1H -NMR- und das ^{13}C -NMR-Spektrum von 191 zu sehen. Ferner sind in der Tab. 5 ausgewählte NMR-Daten typischer Bicyclohepten-Derivate im Vergleich mit 192 und 194 zusammengestellt.

Hydrolysierte man den Thioether 192 unter Zusatz von Quecksilber(II)acetat, so erhielt man ein Gemisch der Bicyclo[3.1.0]hexan-6-endo- und -6-exo-carbaldehyde 195a und 195b im Verhältnis von 89 : 11. Das von mir isolierte Produktgemisch zeigte dasselbe ^1H -NMR-Spektrum wie in der Literatur ⁸⁶⁾ angegeben.



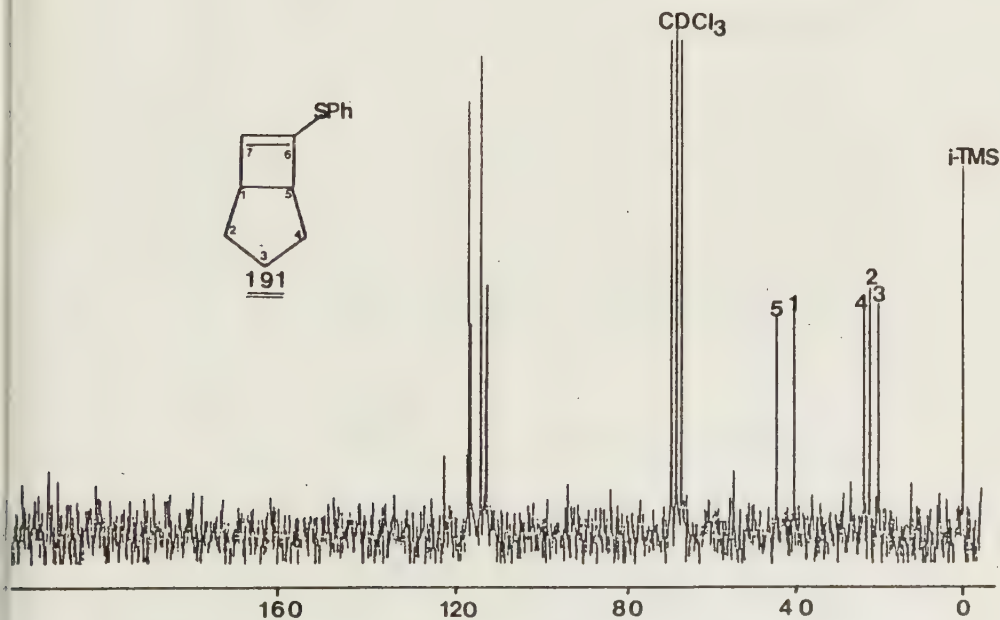
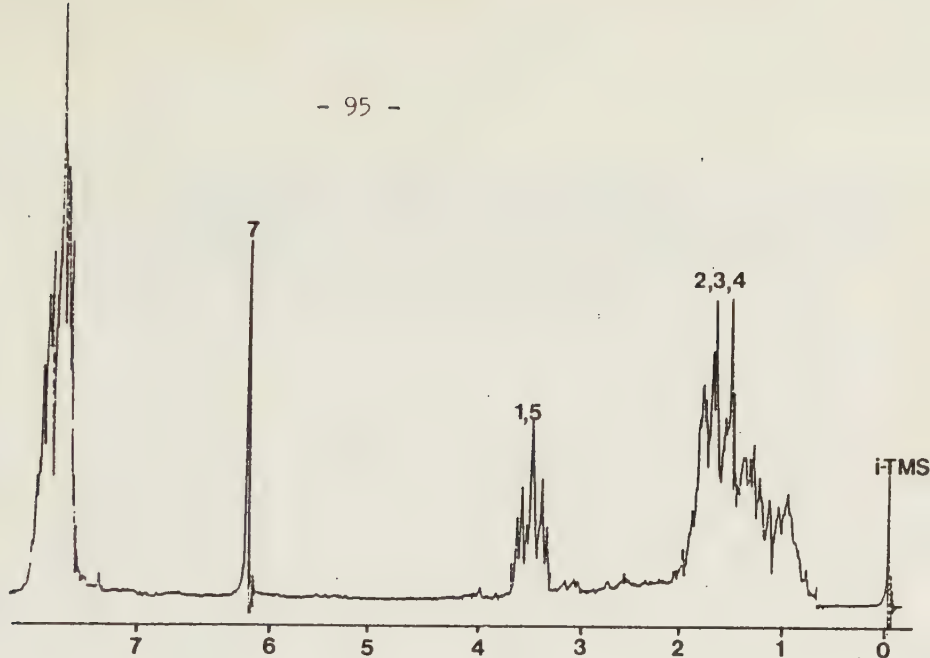
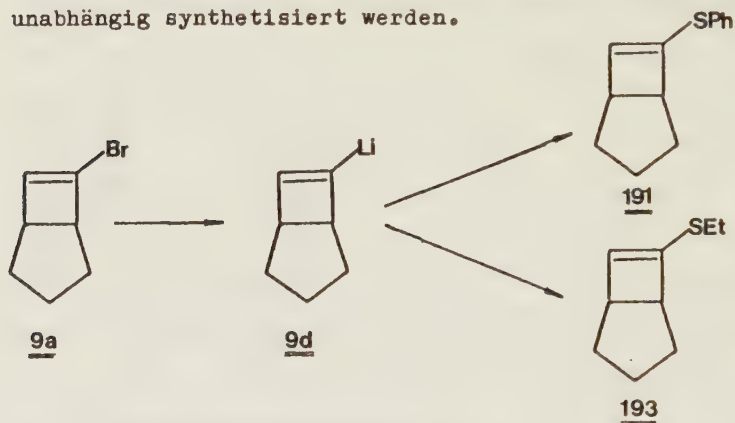


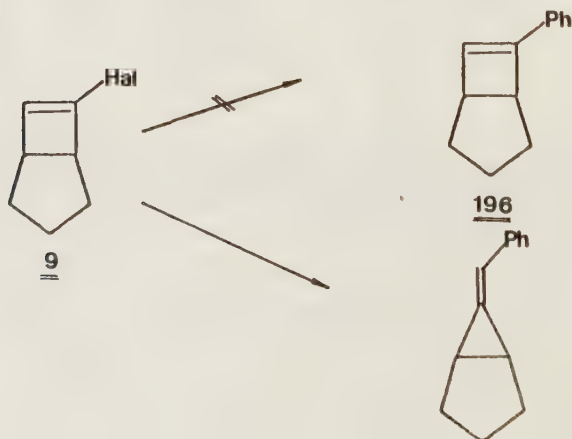
Abb. 17 ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum von 191 (in CDCl_3).

Rührte man 9a bei -78°C in Hexan mit dem BuLi/TMDA-Komplex und tropfte anschließend Diphenyldisulfid, bzw. Diethyldisulfid zu, so konnten die Thioether 191 und 193 unabhängig synthetisiert werden.



3. 2. Organolithium-Substitution

Die Umsetzungen von 9a, 9b und 9c mit Phenyllithium unter Zusatz von Lithiumdiisopropylamid in THF lieferten keine Hinweise auf das Bicyclohepten-Derivat 196, sondern ausschließlich das Umlagerungsprodukt 197, dessen Konstitution durch die spektralen Daten gesichert ist.



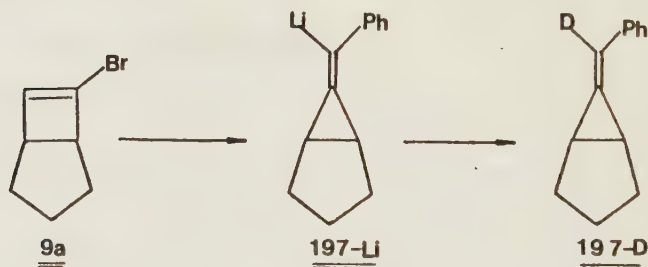
Tab. 5 Ausgewählte ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten verschiedener Bicyclo[3.2.0]hept-6-en- und Methylenbicyclo[3.1.0]hexan-Derivate (δ -Skala)

Struktur	1-H	5-H	7-H	C-1	C-5	C-7	Lsm.
	3.00 - 3.19	3.21 - 3.41	5.61	44.13	53.98	131.12	CDCl_3
	3.08 - 3.56	3.08 - 3.56	5.92	47.10	55.52	136.51	CDCl_3
	3.38	3.38	6.33	51.48	57.37	146.90	CDCl_3
	3.04 - 3.33	3.04 - 3.33	6.38	48.86	48.67	148.39	CDCl_3
	2.98 - 3.17	2.98 - 3.17	---	45.46	55.31	139.33	CDCl_3
	3.06 - 3.54	3.06 - 3.54	6.08	---	---	---	$^{49)} \text{CCl}_4$
	3.02 - 3.59	3.02 - 3.59	5.69	45.55	50.22	unsicher	CDCl_3
	3.06 - 3.37	3.06 - 3.37	5.55	45.56	49.43	126.49	CDCl_3
	unsicher ^{a)}		6.45	29.17	30.11	111.99	CDCl_3
	unsicher ^{a)}		6.19	29.56	29.99	113.04	CDCl_3
	unsicher ^{a)}		6.68	29.52	30.07	119.98	CDCl_3

a) Die entsprechenden ^1H -NMR-Signale werden durch die Methylen-Signale verdeckt.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Umsetzung von 9a mit Phenyllithium ohne Zusatz von Lithiumdiisopropylamid erheblich langsamer verläuft. Dies deutet darauf hin, daß im ersten Schritt der Reaktionssequenz eine wirksame Base benötigt wird, und erst in einem nachgeschalteten Schritt ein Nucleophil in den Reaktionsablauf eingreift.

Setzte man 9a mit Phenyllithium um und arbeitete mit Deuteriumoxid auf, so erhielt man quantitativ das in der 7-Position deuterierte Addukt 197-D. In Abb. 18 sind die ^1H -NMR-Spektren von 197 und 197-D zu sehen.



Rührte man 10a mit Butyllithium in Hexan bei Raumtemperatur, so wurde nach 24 Stunden ausschließlich das Ausgangsmaterial erhalten.

Führte man die Reaktion unter Zusatz von TMDA durch, so trat langsam Halogen-Metall-Austausch ein und man isolierte nach wäßriger Aufarbeitung ausschließlich 198, dessen Struktur durch die spektralen Daten gesichert ist. Es wurden keine Hinweise auf die Verbindungen 199 und 200 gefunden. Mit Lithiumdiisopropylamid reagierte 9a bei Raumtemperatur in THF nicht.

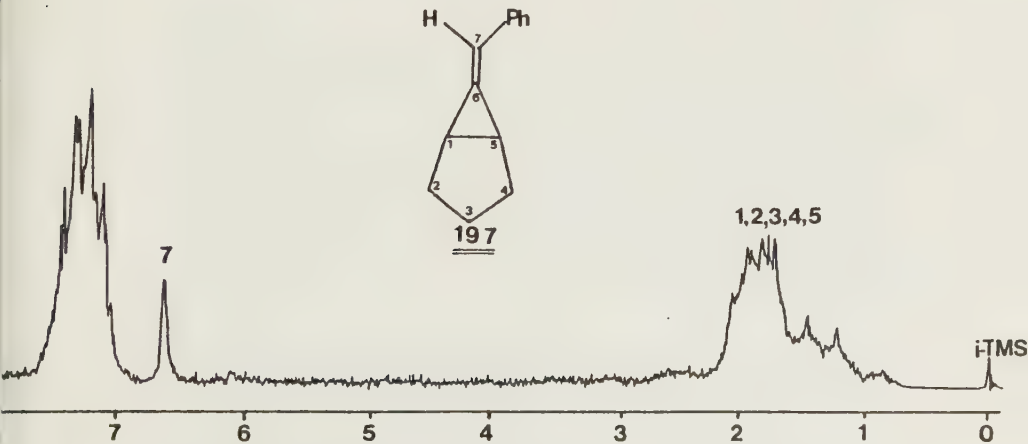
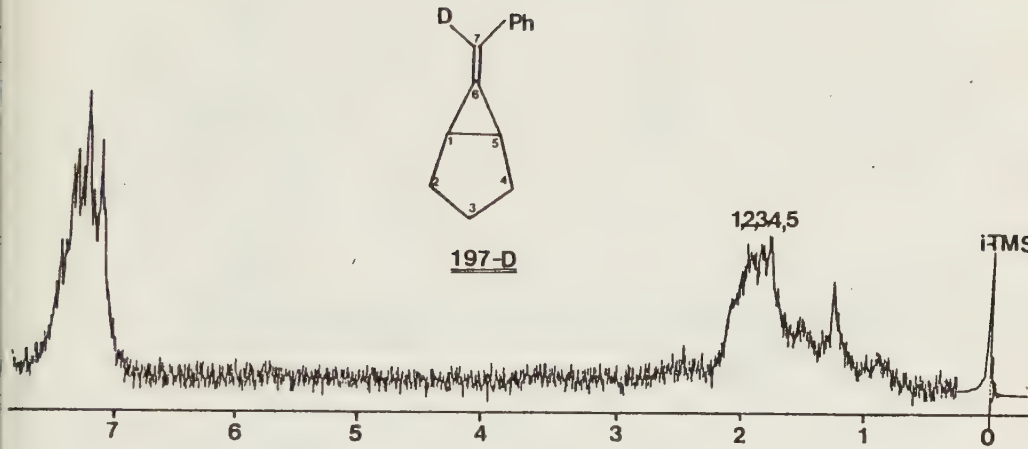
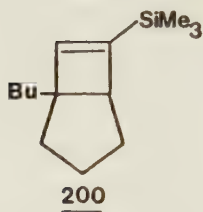
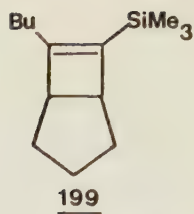
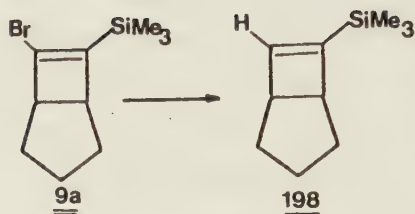


Abb. 18 ^1H -NMR-Spektren von 197 und 197-D (in CDCl_3)



4. Zum Mechanismus der nucleophilen Substitution an 9a, 9b und 10a

Nucleophile Austauschreaktionen an Olefinen, wie in den vorliegenden Fällen, sind nicht unbekannt, aber dennoch ungewöhnlich.

Da eine direkte nucleophile Substitution nach S_N^1 - oder S_N^2 -Mechanismus ausgesprochen unwahrscheinlich ist und auch durch die Kontrollexperimente - Umsetzung von 9a, 9b und 10a ohne Hilfsbase - ausgeschlossen sind, braucht eine monozentrische Reaktion nicht weiter berücksichtigt werden.

4. 1. Das intermediäre Auftreten einer Zwischenstufe

Die Umsetzungen von 9a, 9b und 10a mit Thiophenolat ohne Hilfsbase, die keine Thioether 191 und 192 erbrachten, besitzen besondere Aussagekraft. Da das Eduktmaterial re-

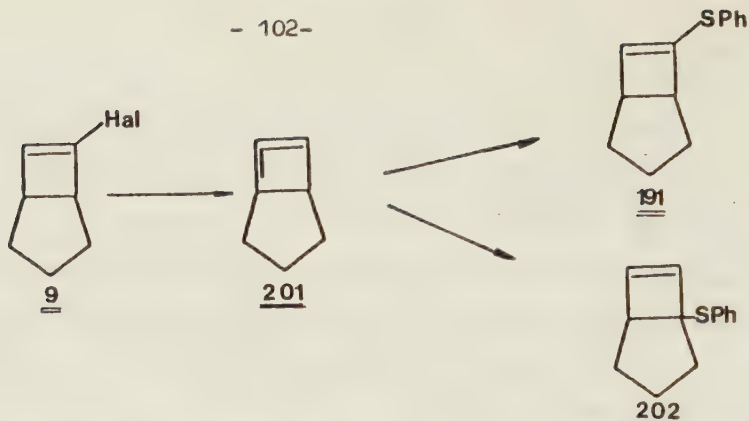
isoliert wurde, ist sowohl eine monozentrische Substitution als auch ein Additions-Eliminierungsmechanismus, der ohne Hilfsbase auskommen würde, auszuschließen.

Damit ist eindeutig gezeigt, daß an der nucleophilen Thiolatsubstitution der Verbindungen 9a, 9b und 10a eine Zwischenstufe beteiligt sein muß, die erst mit einer starken Base entsteht.

Wittig ⁸⁷⁾ konnte aus 1-Bromcyclohexen mit Kalium-tert-butylat 1,2-Cyclohexadien generieren und durch Abfangreaktion mit Diphenylisobenzofuran nachweisen. Ebenso diskutieren Montgomery und Mitarbeiter ⁶⁹⁾ bei der Einwirkung von Phenyllithium auf 1-Chlorcyclopenten als Intermediat ein 1,2-Cyclopentadien.

Im vorliegenden Fall ist das Auftreten von einer 1,2-Cyclobutadien-Struktur a priori schon unwahrscheinlich. Die ¹³C-¹H-NMR-Kopplungen, die bei 9b für C-1, C-5 und C-7 zu 143 Hz, 148 Hz und 176 Hz bestimmt wurden, weisen daraufhin, daß die acideste Position nicht die allyl- sondern die vinyl-Position ist ⁸⁸⁾. Somit sollte eine Deprotonierung stets an der 7-Position erfolgen. Blockiert man diese durch Einführung einer Trimethylsilylgruppe, so ist keine Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid oder Butyllithium zu beobachten.

Weiterhin sollte eine mögliche Zwischenstufe 201 Anlaß zur Bildung des zu 191 isomeren Thioethers 202 geben, für den keine Evidenz gefunden werden konnte. Damit kann 201 als Zwischenstufe ausgeschlossen werden.

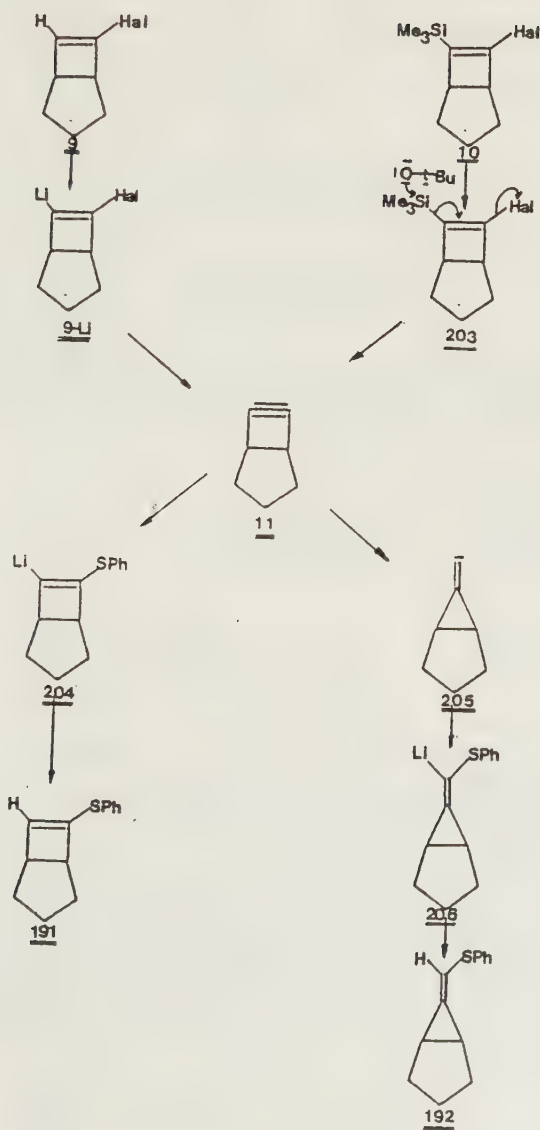


Nach den bekannten Analogien nucleophiler Substitutionen, die nach dem Eliminierungs-Additionsmechanismus ablaufen ^{89,90)}, kann hier als Zwischenstufe nur das Cycloalkin-Derivat 11 formuliert werden, womit sich der im Schema 9 dargestellte Mechanismus zwangsläufig ergibt.

4. 2. Nachweis der Zwischenstufen 11 und 205

Die Bildung der Addukte 191 - 194 und 197 aus den Vorstufen 9a, 9b und 10a mit Hilfe starker, nicht nucleophiler Basen ist ein wichtiger Hinweis für das Auftreten des Cycloalkins 11 und des Vinylidencarbens 205; als sicherer Existenzbeweis kann sie nicht gewertet werden. Dazu müßten alle alternativen Reaktionswege der Ausgangskomponenten zu den Additionsprodukten ausgeschlossen werden - eine in der Praxis nicht zu lösende Aufgabe. Deshalb erfolgte der Zwischenstufenbeweis durch die Konkurrenzmethode ⁹¹⁾, die sich zur Existenzsicherung kurzlebiger Intermediate glänzend bewährt hat ⁹²⁾.

Schema 9



4. 2. 1. Variation der Abfängerkonzentration

Das Cycloalkin 11 wird sowohl in einer unimolekularen Umlagerung als auch in einer bimolekularen Reaktion verbraucht. Somit sollte eine Erhöhung der Abfängerkonzentration das Verhältnis von 191 zu 192 ansteigen lassen. Damit bietet sich die Möglichkeit, die Abhängigkeit des Produktverhältnisses als mechanistische Sonde zu verwenden und die Gültigkeit von Schema 9 zu überprüfen.

Für die Bildungsgeschwindigkeiten von 204, 205 und 206 gelten unter der Voraussetzung, daß sich 11 als reaktive Zwischenstufe nicht anreichert, folgende Gleichungen:

$$\text{Gl. 1} \quad \frac{d[\underline{204}]}{dt} = k_2 [\underline{11}] [\text{PhSLi}]$$

$$\text{Gl. 2} \quad \frac{d[\underline{205}]}{dt} = k_1 [\underline{11}] - k_3 [\underline{205}] [\text{PhSLi}]$$

$$\text{Gl. 3} \quad \frac{d[\underline{206}]}{dt} = k_3 [\underline{205}] [\text{PhSLi}]$$

Das Carben 205 ist eine kurzlebige, hochreaktive Zwischenstufe, deren Konzentration stets nur sehr klein sein kann. Für Gl. 2 läßt sich dann das Bodenstein-Prinzip ⁹³⁾ anwenden.

$$\text{Gl. 4} \quad \frac{d[\underline{205}]}{dt} = 0; \quad k_1 \underline{11} = k_3 [\underline{205}] [\text{PhSLi}]$$

und damit:

$$\text{Gl. 5} \quad \frac{d[\underline{206}]}{dt} = k_1 [\underline{11}]$$

Division von Gl. 1 durch Gl. 5 liefert Gl. 6:

$$\text{Gl. 6} \quad \frac{d[\underline{204}]}{d[\underline{206}]} = \frac{k_2}{k_1} [\text{PhSLi}]$$

Gl. 6 läßt sich besonders dann leicht integrieren, wenn die Abfangreaktion zu $\underline{204}$ und $\underline{206}$ in Gegenwart eines großen Überschusses an Phenylthiolat durchgeführt wird. Damit wird die Phenylthiolat-Konzentration eine Konstante und man erhält:

$$\text{Gl. 7} \quad \frac{[\underline{204}]_E}{[\underline{206}]_E} = k [\text{PhSLi}]$$

$[\underline{204}]_E$ und $[\underline{206}]_E$ stellen die nach Abschluß des Konkurrenz-experimentes wirksamen Konzentrationen der beiden Komponenten dar. Diese Größen können aber nicht messend erfaßt werden. Beim wäßrigen Aufarbeiten sollten sich dann die metallorganischen Verbindungen quantitativ in die Thioether $\underline{191}$ und $\underline{192}$ umwandeln. Es gilt dann:

$$\text{Gl. 8} \quad \frac{[\underline{191}]_E}{[\underline{192}]_E} = k [\text{PhSLi}]$$

Gl. 8 liefert eine lineare Beziehung zwischen dem Produktverhältnis $\frac{191}{192}$ und der Konzentration des Abfängers Phenylthiolat.

In der Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Umsetzungen von $\underline{2a}$, $\underline{2b}$ und $\underline{2c}$ mit steigender Phenylthiolatkonzentration zusammengestellt. Die Abbildung 19 zeigt die Auftragung des Verhältnisses von $\underline{191}$ zu $\underline{192}$ gegen die Abfängerkonzentration. Die von Gl. 8 geforderte lineare Beziehung zwischen dem Quotienten der Produkte und der Konzentration an Lithiumthiophenolat ist annähernd erfüllt. Innerhalb der Meßgenauigkeit der ^1H -NMR-Methode geht die Korrelationsgerade auch durch den Nullpunkt.

Tab. 6 ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelte Produktverhältnisse 191:192 bei der Reaktion von je 1.00 mmol $\underline{2a}$, $\underline{2b}$ und $\underline{2c}$ mit Phenylthiolat in 15 ml THF bei 0 °C

Edukt	$[\text{PhSLi}]$	$[\underline{191}]_{\text{E}} : [\underline{192}]_{\text{E}}$
$\underline{2b}$	10.0	0.13
$\underline{2b}$	10.0	0.16
$\underline{2c}$	10.0	0.14
$\underline{2a}$	20.0	0.21
$\underline{2b}$	20.0	0.23
$\underline{2a}$	30.0	0.35
$\underline{2a}$	30.0	0.30

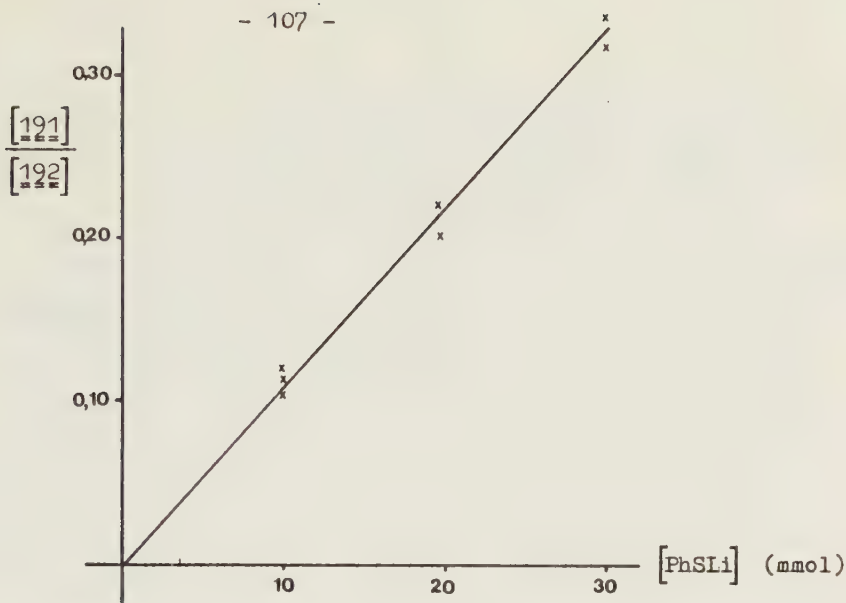


Abb. 19 Graphische Darstellung der in Tab. 6 wiedergegebenen Werte

4. 2. 2. Variation der Reaktionstemperatur

Die vorstehend beschriebenen Konkurrenzexperimente erfolgten stets bei 0 °C und variierender Abfängerkonzentration. Führt man die Dehydrohalogenierung von 9a bei konstanter Abfängerkonzentration durch, so nahm mit fallender Temperatur der Anteil des Bicyclohepten-Derivates 191 auf Kosten des Cyclopropylvinyliden-Adduktes 192 zu. Dieses in Tab. 7 zusammengestellte Ergebnis entspricht den allgemeinen Erwartungen, da unimolekulare Umlagerungen häufig eine deutlich stärkere Temperaturabhängigkeit zeigen als nucleophile Additionen.

Tab. 7 ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeuteverhältnisse an $[191]$: $[192]$ der Reaktion von 1.00 mmol $9a$ mit 10.0 mmol Thiophenolat in 15 ml THF

Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Gesamtausb. (%)	$[191]$: $[192]$
0	77	0.15
0	53	0.12
- 40	50	0.45
- 40	42	0.53
- 78	63	1.06
- 78	50	1.00

4. 2. 3. Konkurrenz von Phenyllithium und Thiophenolat um das Carben 205

Wie bereits erwähnt, läßt die Tatsache, daß Lithiumthiophenolat und das Bromid $9a$ ohne Fremdbase nicht reagieren, bei Lithiumdiisopropylamid-Zusatz aber die Thioether 191 und 192 entstehen, nur mit dem Auftreten einer Zwischenstufe deuten, die durch die Fremdbase generiert werden muß. Im Schema 9 sind unsere mechanistischen Vorstellungen präzisiert. Bei der Umsetzung des Bromids $9a$ mit Phenyllithium bildet sich nur das Methylen-cyclo-

propan-Derivat 192. Mechanistische Untersuchungen dieser Reaktion werden durch die Eingleichsigkeit der Produktbildung stark erschwert.

Läßt man 9a und 9b mit einer Mischung aus Lithiumthiophenolat und Phenyllithium reagieren, so kann durch Ermittlung der Konkurrenzkonstanten K_P der Bildung von 192 und 197 nachgewiesen werden, daß beide Verbindungen wieder durch Addition an dasselbe reaktive Teilchen entstanden sein müssen. Die Durchführung dieses Experimentes gestaltete sich besonders dann einfach, wenn man mit großem Nucleophil-Überschuß arbeitete. K_P ergibt sich dann zu:

$$K_P = \frac{[\text{PhLi}]}{[\text{PhSLi}]} \frac{[\text{192}]}{[\text{197}]}$$

Da Phenyllithium nicht mit dem Lithiumthiophenolat um das Cyclobutin-Derivat 11 konkurriert, sondern ausschließlich um das Carben 205, so muß das Verhältnis der Konzentration von 191 und der Summe aus den Konzentrationen von 192 und 197 gleich sein, dem Verhältnis der Konzentrationen von 191 und 192, wenn 9a und 9b mit Phenylthiolat ohne Phenyllithium umgesetzt wird. Dies ist annähernd erfüllt, womit der im Schema 9 dargelegte Mechanismus eine zusätzliche Stütze erhält. In Tab. 8 sind die Resultate zusammengefaßt.

Tab. 8 ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmte Produktverhältnisse der Reaktion von 9a und 9b mit Phenyllithium und Lithiumthiophenolat bei 0 °C in 10 ml THF und 6 ml Benzol/Ether (3:1).

Edukt (mmol)	PhLi (mmol)	PhSLi (mmol)	K_P	$\frac{[\underline{121}]}{[\underline{122}] + [\underline{127}]}$	
<u>9a</u>	1.00	13.3	10.0	4.0	0.13
<u>9a</u>	1.00	13.3	10.0	4.2	0.13
<u>9b</u>	1.00	13.3	10.0	4.0	0.13
<u>9b</u>	1.00	13.3	10.0	4.7	0.11
<u>9b</u>	1.00	13.3	10.0	4.5	0.12
<u>9b</u>	1.00	13.3	10.0	4.1	0.10

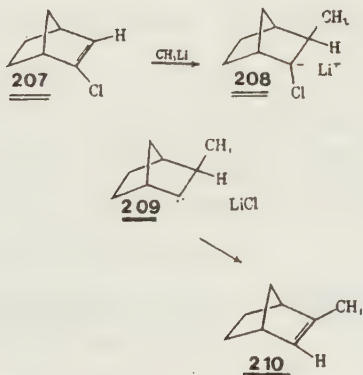
4. 3. Diskussion des vorgeschlagenen, sowie alternativer Mechanismen

Die experimentellen Befunde bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit der Produktverhältnisse, sowohl von 121 und 122, als auch von 121 zu 122 und 127 stützen den im Schema 8 vorgeschlagenen Mechanismus. Das Kernstück dieses Reaktionsweges ist zweifellos die Isomerisierung des Bicyclo[3.2.0]hept-6-ins (11) zum Cyclopropylvinylidencarben 205.

Gassman und Mitarbeiter beobachteten bei ihren Umsetzungen von 2-Chlornorbornen mit verschiedenen Organolithium-Basen mehrere Mechanismen, die teilweise als Konkurrenzreaktionen auftraten (73,94,95).

Die Einwirkung von Methyllithium auf 2-Chlornorbornen (207) lieferte die Additionsprodukte 210 und 211. Auf Grund von Deuterierungsexperimenten sowie durch Einsatz optisch aktiver Chlor-Verbindung 207 konnte der Mechanismus aufgeklärt werden. Er ist im Schema 10 dargestellt.

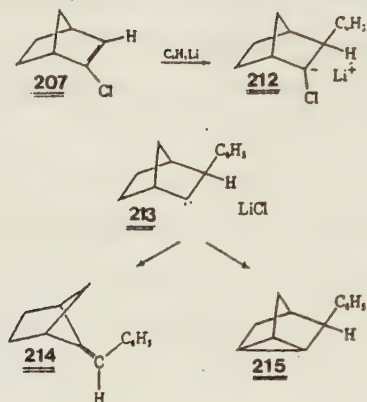
Schema 10



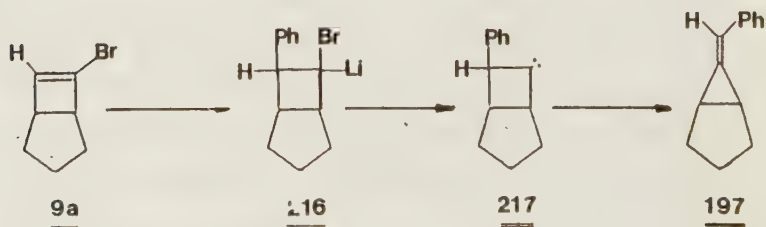
Die Umsetzung von 207 mit Phenyllithium lieferte ebenfalls über eine carbenoide Spezies die Additionsprodukte 214 und 215, deren Genese im Schema 11 aufgezeigt ist.

Die Umsetzung von 9a mit Phenyllithium liefert formal das zu 215 analoge Produkt. Im Gegensatz zu den Arbeiten von Gassman weist jedoch die Aufarbeitung mit Deuterium-

Schema 11

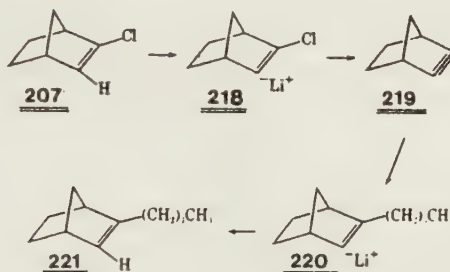


oxid daraufhin, daß keine intramolekulare Wasserstoffverschiebung vorliegt. Damit scheidet eine nucleophile Addition des Phenyllithiums an 9a und eine nachfolgende α -Eliminierung zum Carben 217 aus, das ebenfalls durch eine Ringverengungsreaktion 197 liefern könnte. Bei der nucleophilen Thiolatsubstitution scheidet dieser Mechanismus schon deshalb aus, weil hierfür keine Fremdbase notwendig wäre.



In weiteren Arbeiten konnte gezeigt werden, daß die Umsetzung von 207 mit Butyllithium über das Norbornin verläuft, wobei 221 gebildet wird. Diese Reaktionssequenz ist im Schema 12 dargestellt.

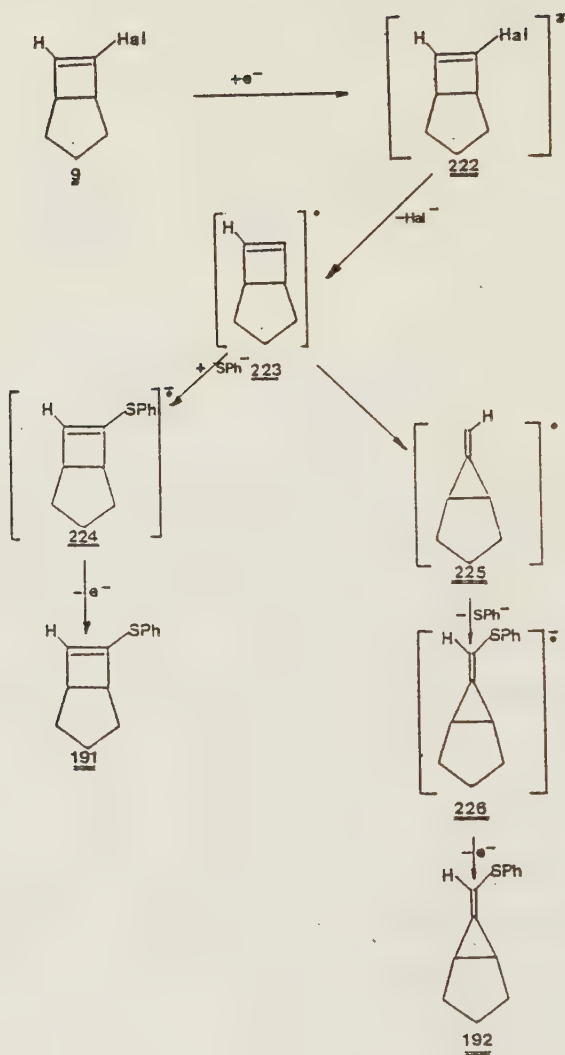
Schema 12



Sieht man die vorliegende Arbeit im Zusammenhang mit den beschriebenen Reaktionen und Nachweismethoden reaktiver, kurzlebiger Cycloalkyne, so fügt sich das Cyclobutin-Derivat 11 nahtlos ein.

Eine mögliche alternative Bildung der Thioether 191 und 192 sei abschließend diskutiert. In jüngerer Zeit wurden Hinweise gefunden, daß Lithiumamide Elektronentransferreaktionen eingehen.^{96,97)} Betrachtet man die Umsetzung von 9a und 9b mit Thiophenolat in Gegenwart von Lithiumdiisopropylamid, so wäre auch der im Schema 13 dargestellte Mechanismus denkbar, der die Produktbildung hinreichend erklären würde.

Schema 13



Geht man davon aus, daß Lithiumdiisopropylamid ein Elektron auf 9a überträgt, so würde das Radikalanion 222 entstehen. Tritt nun ein Bromid aus, wobei 223 gebildet würde, so könnte das Thiophenolatanion addiert werden und dieses Radikalanion 224 würde unter Übertragung des einzelnen Elektrons entweder auf ein weiteres Molekül 9a, was zu einer Kettenreaktion führt, oder auf das Lithiumdiisopropylamidradikal zu 191 abreagieren. Ebenso gut ist eine Umlagerung von 223 zu 225 denkbar, das sich wie 224 stabilisieren könnte.

Gegen einen solchen Mechanismus spricht erstens die Tatsache, daß 10a nicht mit Thiophenolat und Lithiumdiisopropylamid zu 227 und 228 abreagiert, sondern unverändert bleibt.



227



228

Weiterhin sprechen die erfolgreichen Umsetzungen von 10a mit Kalium-tert-butylat und Thiophenolat, sowie die Eliminierung von 9a mit Kalium-tert-butylat in Dimethylsulfoxid gegen diesen Mechanismus. Das in IV. 3...2. vorgestellte Deuterierungsexperiment schließt diesen Mechanismus zweifelsfrei aus.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die vorgestellten Ergebnisse keinen Zweifel mehr am Durchlaufen der reaktiven Zwischenstufen 11, und 205 zulassen.

Wenn auch der genaue Mechanismus der Umlagerung 11 → 205 offen bleiben muß, so ändert das nichts an der Faszination des Cyclobutins 11, dessen Existenzsicherung in zukünftigen Arbeiten weiter untermauert werden soll.

Experimenteller Teil

I. Allgemeines

1. Physikalische Meßgeräte

^1H -Kernresonanzspektrometer: Die folgenden Spektrometer wurden verwendet: Varian A 60, Varian EM 360, Varian XL 100, Bruker WP 80. Die Spektren wurden gegen Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard aufgenommen. Zur spektroskopischen Ausbeutebestimmung wurde eine abgemessene Menge Methylenchlorid zugesetzt.

^{13}C -Kernresonanzspektrometer: Varian XL 100, Bruker WP 80. Die Messungen erfolgten in C_6D_6 oder CDCl_3 gegen internes TMS.

Massenspektrometer: AEI MS 902.

IR-Spektralphotometer: Leitz Modell III, Perkin-Elmer 125.

UV-Spektralphotometer: Zeiss Modell PMQ II.

Molmassen-Bestimmung: Mechrolab Dampfdruckosmometer.

Polarimeter: Lichtelektrisches Präzisionspolarimeter 0.005 ° von Zeiss.

2. Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt (98, 99). Wasserfreie Lösungsmittel wurden unter Reinstickstoff destilliert und aufbewahrt.

3. Allgemeine Arbeitsweisen

Auf die Beschreibung von Standardapparaturen wird weitgehend verzichtet. Versuche mit feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlichen Substanzen (wie Alkylolithium-Verbindungen und Lithiumamiden) wurden unter Reinstickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Apparaturen wurden im Stickstoffstrom mit einer Fächelflamme ausgeheizt. Viele der hergestellten Verbindungen sind sauerstoffempfindlich und neigen zur Polymerisation; Aufarbeitung und Reinigung dieser Produkte erfolgte ebenfalls unter Stickstoffatmosphäre.

Für die Bestrahlungen wurden Apparaturen der Firma Normag verwendet (Hg-Hochdrucklampe TQ 150 und Hg-Niederdrucklampe).

4. Herkunft der wichtigsten Chemikalien

n-Butyllithium (BuLi) wurde von der Metallgesellschaft AG, Frankfurt, als 1.5 N Lösung in n-Hexan erworben. Der Gehalt der Lösung wurde vor der Verwendung durch Doppel-

titration nach Gilman ¹⁰⁰⁾ überprüft.

Die 9-ständig substituierten Anthracene stammten von Lancaster Ltd.; 2-Methylfuran, 2,5-Dimethylfuran, Diisopropylamin, Kalium-t-butylat (K-O-t-Bu) und weitere Chemikalien wurden, soweit nicht anders angegeben, von Aldrich, der Fluka AG und Merck-Schuchardt bezogen.

1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (1) ¹⁾, 1-Chlor-7-trimethylsilyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (10a), 1-Brom-7-trimethylsilyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (10b) ²⁹⁾ und Diphenylisobenzofuran ¹⁰¹⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

II. Synthese wichtiger Ausgangsmaterialien

1. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung einer Lösung von Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran

Zu 5.90 g (58.3 mmol) Diisopropylamin (gelöst in 10 ml n-Pentan) tropfte man unter magnetischem Rühren bei - 78 °C 38.8 ml (58.3 mmol) BuLi in n-Hexan. Das Lösungsmittel wurde im Vak. aus einem 15 °C-Bad entfernt. Lithiumdiisopropylamid (LDA) blieb als weißes Pulver zurück. Das Amid wurde in 15 - 20 ml wasserfreiem THF aufgenommen.

2. Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Propellane

In einen ausgeheizten Schlenkkolben wurden im Stickstoffgegenstrom 45.2 g (400 mmol) K-O-t-Bu und 600 mmol des 1,3-Diens in 300 - 400 ml THF vorgelegt, 38.6 g (300 mmol) 1 in 50 ml THF bei Raumtemp. langsam zutropft und 24 h gerührt. Dann wurden 1.5 l Ether und 500 ml Wasser zugefügt und die organische Phase abgetrennt. Man extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 100 ml Ether, die vereinigten organischen Phasen erst zweimal mit je 200 ml 2 N Natronlauge und dann dreimal mit je 150 ml Wasser. Die organische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Die Reinigung der Addukte erfolgte durch Hochvakuum-Kugelrohrdestillation oder durch Hochvakuum-Kurzwegdestillation.

Die Reinheitsprüfung erfolgte durch die ^1H -NMR-Spektroskopie.

9,10-Dihydro-9,10-(1,7-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptano)-anthracen (3) wurde durch Kugelrohrdestillation zu 36 - 42 % erhalten, ebenso wie 9,10-Dihydro-9,10-(1,6-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexano)anthracen (29), 9,10-Dimethoxy-9,10-(1,7-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptano)anthracen (30) und 9,10-Dimethyl-9,10-(1,7-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptano)-anthracen (31), die in Ausbeuten von 42 %, 43 % und 65 % synthetisiert wurden. Durch Kristallisation aus Chloro-

form wurde in 21 % 9-Chlor-10-hydro-9,10-(1,7-tricyclo-
[4.1.0.0^{2,7}]heptano)anthracen (32) erhalten, und aus n-Pen-
tan 10-Hydro-9-methoxy-9,10-(1,7-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-
ano)anthracen (33) zu 40 %. Vorsichtige Hochvakuum-Kurz-
wegdestillation lieferte die Oxa [3.1.1]propellane 12-Oxa-
pentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]docet-10-en (15), 12-Oxa-
1-methylpentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]dodec-10-en (36)
und 12-Oxa-1,9-dimethylpentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]-
dodec-10-en (35) in Ausbeuten von 35 %, 32 % und 51 % als
blaßgelbe Öle. Die Reinigung des 12-Oxa-1,9-diphenyl-10,11-
benzopentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]dodec-10-en (34) er-
folgte durch Umkristallisation aus Acetonitril und lie-
ferte 34 zu 47 %.

3. Synthese der Übergangsmetallkomplexe

Triphenylphosphin-benzonitril-palladium(II)dichlorid
(Pd(II))¹⁰², Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I)
(Rh(I))¹⁰³ und Tetrakis[iodo(tri-n-butyl)-kupfer(I)]
(Cu(I))¹⁰⁴ wurden nach Literaturvorschriften syntheti-
siert und durch ihre Schmelzpunkte charakterisiert.

III. Katalytische Isomerisierungen an [n.1.1]Propellanen

1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zur vorgelegten Lösung des Propellans in Deuteriochloroform wurde bei Raumtemperatur ca. 1 Molproz. des jeweiligen Katalysators gegeben. Die Umsetzung wurde mit Hilfe des ^1H -NMR-Spektrums verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Ether verdünnt, die organische Phase dreimal mit Wasser extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wurde bei den Anthracen- und Diphenylisobenzofuran-Derivaten umkristallisiert, bei den verschiedenen Furan-Addukten destilliert.

2. 3 und Silberperchlorat

500 mg (1.85 mmol) 3 lieferten mit 20 mg Silberperchlorat ein Gemisch aus 9,10-Dihydro-9,10-[2,7-(3-methylen-cyclohex-1-eno)]anthracen (37) und 9,10-Dihydro-9,10-(2',3'-cyclohepta-1,3-dieno)anthracen (38), die auf Grund ihrer ^1H -NMR-Spektren durch Vergleich mit Literaturdaten identifiziert wurden (20,29). Aus der Integration der ^1H -NMR-Signale bei 4.65 ppm für 38 (entspr. 2H) und 4.46 ppm für 37 (entspr. 1H) ergab sich ein Verhältnis für 37 zu 38 von 89 : 11. Die Signale von 3 waren vollständig verschwunden.

$^1\text{H-NMR}$ von 37 (CDCl_3): $\delta = 1.15 - 1.71$ (m; 2H, 14- H_2), 1.82 - 2.23 (m; 4H, 13- H_2 , 15- H_2), 4.23 (d, $J = 8.5$ Hz; 1H, 10-H), 4.46 (s; 1H, 9-H), 5.82 - 6.03 (m; 2H, 12-H, 17-H), 6.95 - 7.37 (m; 8H, Aromaten-H).

$^1\text{H-NMR}$ von 38 (CDCl_3): $\delta = 1.45 - 1.92$ (m; 2H, 14- H_2), 2.00 - 2.41 (m; 4H, 13- H_2 , 15- H_2), 4.65 (s; 2H, 9-H, 10-H), 5.89 (t, $J = 4.5$ Hz; 2H, 12-H, 16-H), 6.95 - 7.43 (m; 8H, Aromaten-H).

3. 3 und Rh(I)

500 mg (1.85 mmol) 3 isomerisierten mit Rh(I) in exothermer Reaktion zu 37, ohne daß irgendwelche Nebenprodukte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu erkennen waren. Die Umkristallisation aus n-Pentan lieferte 385 mg (77 %) reines Dien 37.

4. 3 und Pd(II)

Die Isomerisierung von 3 mit Pd(II) wurde in gleicher Ansatzgröße und unter gleichen Bedingungen wie bei III. 3. durchgeführt und lieferte als einziges Produkt das Dien 37, das mit einer Ausb. 430 mg (86 %) isoliert wurde.

5. 3 und Cu(I)

135 mg (0.50 mmol) 3 isomerisierten mit Cu(I) innerhalb von 72 h bei Raumtemp. ohne Nebenprodukte zum Dien 37.

6. 3 und Bortrifluorid-etherat

Setzte man 500 mg (1.85 mmol) 3 in Deuterochloroform mit einem Tropfen Bortrifluorid-etherat bei Raumtemp. um und nahm nach 10, 15 und 20 min je ein ^1H -NMR-Spektrum auf, so war nach 10 min das Material 3 verbraucht. Es traten ausschließlich die Signale des Diens 32 auf, das unter den Reaktionsbedingungen langsam polymerisierte. Die Reaktionslösung hatte sich braun gefärbt.

7. 3 und Aluminiumtrichlorid

500 mg (1.85 mmol) 3 wurden mit Aluminiumtrichlorid versetzt und die Reaktion ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei zeigte sich, daß hauptsächlich polymeres Material entstand. Es konnte jedoch in mäßiger Konzentration das Dien 32 nachgewiesen werden.

Kontrollversuch: 270 mg (1.00 mmol) 32 wurden bei Raumtemp. mit einem Molproz. Aluminiumtrichlorid in Deuterochloroform umgesetzt. Die Reaktionslösung färbte sich sofort braunschwarz, wobei eine Polymerisation eintrat, die durch ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt werden konnte. Sie verlief in etwa so schnell wie die Isomerisierung von 3 zu 32.

8. 3 und Titan-tetrachlorid

Setzte man zu 270 mg (1.00 mmol) 3 einen Tropfen Titan-tetrachlorid, so erfolgte eine explosionsartige Reaktion, die nur polymeres Material lieferte.

9. 3 und Trimethylzinnchlorid

Zu 270 mg (1.00 mmol) 3 wurde ein Molproz. Trimethylzinnchlorid gegeben und die Reaktion am ^1H -NMR-Spektrometer verfolgt. Es bildete sich ausschließlich das Dien 37, das aus n-Pentan zu 143 mg (53 %) isoliert wurde.

Ein analoger Ansatz in Ether lieferte das Dien 37 zu 69 %.

10. 29 und Pd(II)

Zu 40 mg (0.16 mmol) 29 wurde ein Molproz. Pd(II) gegeben, wobei gemäß ^1H -NMR-Spektrum ausschließlich das 9,10-Dihydro-9,10-[2,6-(3-methylen-cyclopent-1-eno)]-anthracen (42) erhalten wurde, dessen ^1H -NMR-Spektrum mit dem Literaturspektrum identisch war ²⁰).

^1H -NMR(CDCl_3): δ = 2.14 - 2.30 (m; 4H, 13-H₂, 14-H₂), 4.27 (d, J = 8.0 Hz; 1H, 10-H), 4.73 (s; 1H, 9-H), 5.87 - 6.12 (m; 2H, 12-H, 16-H), 6.90 - 7.42 (m; 8H, Aromaten-H).

11. 29 und Silberperchlorat

Innerhalb von 1 min isomerisierten 100 mg (0.39 mmol) 29 unter Erwärmung zu einem Gemisch aus 42 und 9,10-Di-hydro-9,10-(2,3-cyclohexa-1,3-dieno)anthracen (43) im Verhältnis 75 : 25. Die $^1\text{H-NMR}$ -Integration wurde am 9-H und 10-H der beiden Komponenten durchgeführt. Eine Trennung durch fraktionierende Kristallisation gelang nicht. Aus den $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren des Gemisches ließ sich 43 einwandfrei charakterisieren.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.83 - 1.94 (m; 4H, 13-H₂, 14-H₂), 4.70 (s; 2H, 9-H, 10-H), 5.55 - 5.72 (m; 2H, 12-H, 15-H), 6.95 - 7.36 (m; 8H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 22.51 (t; C-13, C-14), 52.79 (d; C-9, C-10), 116.13 (d), 123.09 (d), 123.55 (d), 135.60 (s), 142.50 (s; Aromaten- und Olefin-C in unbekannter Zuordnung).

12. 30 und Silberperchlorat

151 mg (0.46 mmol) 30 isomerisierten innerhalb von 18 h mit 1 Molproz. Silberperchlorat ausschließlich zum 9,10-Dimethoxy-9,10-(1,2-norcar-3-eno)anthracen (45), das nach der Rekrystallisation aus n-Pentan mit 147 mg (97 %) Ausb. erhalten wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.20 - 1.56 (m; 2H, 16-H, 17-H),
1.56 - 2.02 (m; 4H, 14-H₂, 15-H₂), 3.67 (s; 3H, OCH₃),
3.74 (s; 3H, OCH₃), 5.20 - 5.56 (m; 1H, 13-H), 5.96 -
6.13 (br. d; 1H, 12-H), 6.88 - 7.59 (m; 8H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 18.36 (t; C-15), 21.55 (t; C-14),
29.02 (d; C-16), 29.44 (s; C-11), 33.48 (d; C-17), 53.58
(q; CH₃), 53.96 (q; CH₃), 81.57 (s; C-10), 82.93 (s; C-9),
119.56, 120.31, 120.97, 121.44, 122.85, 124.96, 125.95,
126.04, 127.17, 138.86, 139.42, 145.15. 146 (Aromaten-
und Olefin-C).

MS (75 eV): m/e = 330 (M^+ , 100 %), 315 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 80 %).

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2$ Ber. 330.16199 Gef. 330.163 (MS)

13. 30 und Pd(II)

Mit Pd(II) ließen sich 100 mg (0.30 mmol) 30 erst
nach 48 h bei Raumtemp. und anschließendem Erhitzen un-
ter Rückfluß während 96 h isomerisieren. Dabei entstand
quantitativ das Norcaren 45, das zu 90 mg (90 %) isoliert
wurde.

14. 30 und Rh(I)

Unter den bei III. 13 beschriebenen Bedingungen gelang
es gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht, das Propellan 30 mit Rh(I)
zu verändern.

15. 31 und Pd(II)

Innerhalb von 26 h isomerisierten 70 mg (0.24 mmol) 31 bei Raumtemperatur zum 9,10-Dimethyl-9,10-[2,7-(3-methylen-cyclohex-1-eno)]anthracen (47), ohne daß im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum irgendwelche Nebenprodukte zu erkennen waren. Jedoch enthielt sowohl das Edukt als auch das Produkt 9,10-Dimethylanthracen, so daß die Charakterisierung ausschließlich auf dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beruht.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.13 - 1.88$ (m; 6H, 13- H_2 , 14- H_2 , 15- H_2), 1.92 (s; 3H, CH_3), 2.05 (s; 3H, CH_3), 5.40 - 5.55 (m; 1H, 17-H), 5.79 - 6.05 (m; 1H, 12-H), 7.01 - 7.28 (m; 8H, Aromaten-H).

16. 32 und Rh(I)

120 mg (0.39 mmol) 32 ergaben innerhalb von 9 d quantitativ das 9,10-Dihydro-9-chloro-9,10-[2,7-(3-methylen-cyclohex-1-eno)]anthracen (48). Nach der Rekrystallisation aus Methanol wurden 116 mg (97 %) 48 als farblose Kristalle analysenrein erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 214 - 216 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.50 - 1.67$ (m; 2H, 14- H_2), 1.85 - 2.28 (m; 4H, 13- H_2 , 15- H_2), 4.29 (d, $J = 8.5$ Hz; 1H, 10-H), 5.84 - 6.17 (m; 1H, 11-H), 6.58 - 6.83 (dt; 1H, 16-H), 7.08 - 7.17 (m; 6H, Aromaten-H), 7.82 - 8.13 (m; 2H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 22.02 (t; C-14), 26.72 (t; C-13), 33.92 (t; C-15), 47.43 (d; C-10), 78.50 (s; C-9), 123.64, 125.34, 125.52, 126.12, 126.55, 127.15, 131.61, 134.24, 140.42, 141.78 (Aromaten- und Olefin-C).

MS (70 eV): m/e = 304 (M^+ , 50 %), 269 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 100 %).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Cl}$ Ber. C 82.75 H 5.62

Gef. C 82.57 H 5.85

17. 32 und Pd(II)

180 mg (0.59 mmol) 32 wurden 72 h mit Pd(II) umgesetzt. Dabei bildete sich ein Gemisch aus dem Dien 48 und 9,10-Dihydro-10-chloro-9,10-[2,7-(3-methylen-cyclohex-1-eno)]anthracen (49) im Verhältnis von 75 : 25. Die $^1\text{H-NMR}$ -Integration wurde am 10-H von 48 und am 9-H von 49 durchgeführt. Außer den Dienen 48 und 49 konnten keine weiteren Produkte erkannt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.50 - 1.67 (m; 2H, 14- H_2), 1.85 - 2.28 (m; 4H, 13- H_2 , 15- H_2), 4.50 (s; 1H, 9-H), 5.84 - 6.17 (m; 1H, 11-H), 6.58 - 6.83 (m; 1H, 16-H), 7.08 - 7.17 (m; 6H, Aromaten-H), 7.82 - 8.13 (m; 2H, Aromaten-H).

18. 32 und Silbertetrafluoroborat

200 mg (0.66 mmol) 32 isomerisierten innerhalb von 5 min bei Raumtemp. zu einem Gemisch der Diene 48

und 49 sowie dem 9,10-Dihydro-9-chloro-9,10-(2,3-cyclohepta-1,3-dieno)anthracen (50) im Verhältnis von 18 : 6 : 76, das durch $^1\text{H-NMR}$ -Integration über die Brückenkopfsignale ermittelt wurde. Fraktionierende Kristallisation aus Ether lieferte 130 mg (65 %) reines 50 in Form farbloser Kristalle, die bei 208 - 209 °C schmolzen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.18 - 1.77 (m; 2H, 14-H₂), 1.77 - 2.38 (m; 4H, 13-H₂, 15-H₂), 4.68 (s; 1H, 10-H), 5.93 (mc; 1H, 12-H), 6.53 (mc; 1H, 16-H), 6.93 - 7.48 (m; 6H, Aromaten-H), 7.48 - 8.08 (m; 2H, Aromaten-H).

MS (70 eV): m/e = 304 (M^+ , 90 %), 269 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 100 %).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Cl}$	Ber.	C 82.75	H 5.62
	Gef.	C 83.23	H 5.39

19. 33 und Rh(I)

100 mg (0.35 mmol) 33 isomerisierten bei Raumtemp. nach 104 h quantitativ zum 9,10-Dihydro-9-methoxy-9,10-[2,6-(3-methylen-cyclopent-1-eno)]anthracen (52). Die übliche Aufarbeitung und Rekristallisation aus Pentan lieferte 87 mg (87 %) 52 als farblose Kristalle, die bei 225 °C schmolzen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.00 - 2.28 (m; 4H, 13-H₂, 14-H₂), 3.63 (s; 3H, OCH_3), 4.25 (d, J = 8.0 Hz; 1H, 10-H), 5.63 -

5.83 (dt; 1H, 15-H), 6.13 - 6.30 (m; 1H, 11-H), 6.93 - 7.28 (m; 6H, Aromaten-H), 7.28 - 7.64 (m; 2H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 29.14 (t; C-13), 29.44 (t; C-14), 46.74 (d; C-10), 53.73 (q; CH_3), 82.81 (s; C-9), 118.46, 123.88, 124.34, 125.61, 126.76, 128.85, 138.30, 141.60, 142.33, 144.12 (Aromaten- und Olefin-C).

MS (70 eV): m/e = 286 (M^+ , 100 %), 271 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 25 %), 255 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 95 %).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}$ Ber. C 88.08 H 6.34

Gef. C 88.03 H 6.37

20. 33 und Pd(II)

80 mg (0.28 mmol) 33 isomerisierten beim Vermischen mit Pd(II) innerhalb von 19 h bei Raumtemp. quantitativ zum Dien 52, das zu 78 mg (97 %) isoliert wurde.

21. 33 und Silberperchlorat

Zur vorgelegten Lösung von 80 mg (0.28 mmol) 33 wurde ein Molproz. Silberperchlorat gegeben, wobei sich unter leichter Erwärmung innerhalb von 1 min ein Gemisch aus 52 und dem 9,10-Dihydro-9-methoxy-9,10-(2,3-cyclohexa-1,3-dieno)anthracen (53) bildete. Durch ^1H -NMR-Integration über die Brückenkopfsignale von 10-H konnte das Verhältnis der Isomeren 52 und 53 zu 35 : 65 bestimmt werden. Durch

fraktionierende Kristallisation aus Ether gelang es, das Dien 53 mit 15 mg (19 %) rein zu erhalten. Die farblosen Kristalle schmolzen im Bereich von 180 - 186 °C unter Zersetzung.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.00 - 2.17 (m; 4H, 13-H₂, 14-H₂), 4.13 (s; 3H, OCH₃), 4.67 (s; 1H, 10-H), 5.46 - 5.70 (m; 1H, 12-H), 5.70 - 5.90 (m; 1H, 15-H), 7.05 - 7.62 (m; 8H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 22.20 (t; C-13), 22.72 (t; C-14), 52.19 (d; C-10), 56.58 (q; CH₃), 85.99 (s; C-9), 115.52, 115.73, 120.79, 122.82, 125.67, 126.06, 135.18, 135.73, 141.36, 142.24 (Aromaten- und Olefin-C).

MS (70 eV): m/e = 286 (M⁺, 100 %).

C₂₁H₁₈O Ber. 286.13576 Gef. 286.138 (MS)

22. 34 und Rh(I)

362 mg (1.00 mmol) 34 isomerisierten mit Rh(I) in exothermer Reaktion zum 1,9-Diphenyl-12-oxa-benzo [j] tricyclo- [7.2.1.0^{2,7}]dodeca-2,7,10-trien (56) ohne Nebenreaktion. 286 mg (79 %) 56 wurden aus n-Pentan isoliert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war mit dem Literaturspektrum ²⁰⁾ identisch.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.27 - 1.78 (m; 2H, 5-H₂), 1.78 - 2.42 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂), 5.63 - 5.85 (m; 1H, 3-H), 6.18 - 6.34 (m; 1H, 8-H), 6.75 - 8.05 (m; 14H, Aromaten-H).

23. 34 und Pd(II)

Mit Pd(II) konnten 362 mg (1.00 mmol) 34 ohne Nebenprodukte zum Trien 56 isomerisiert werden, das aus n-Pentan mit 300 mg (83 %) isoliert wurde.

24. 34 und Cu(I)

100 mg (0.23 mmol) 34 reagierten mit Cu(I) sofort quantitativ zum Trien 56.

25. 34 und Aluminiumtrichlorid

Gab man zu 362 mg (1.00 mmol) 34 Aluminiumtrichlorid, so isomerisierte 34 in rascher exothermer Reaktion zum 1,9-Diphenyl-12-oxa-benzo[j]tetracyclo[7.2.0²,7.0²,8^{exo}]-dodeca-3,10-dien (57). Nach der allgemeinen Aufarbeitung konnten 156 mg (46 %) aus n-Pentan erhalten werden. Die farblosen Kristalle schmolzen bei 124 - 126 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.67 - 2.15 (m; 4H, 5-H₂, 6-H₂), 1.89 (d, J = 3.5 Hz; 1H, 8-H), 2.67 - 2.89 (m; 1H, 7-H), 5.23 - 5.58 (m; 1H, 4-H), 5.71 - 5.97 (m; 1H, 3-H), 6.91 - 7.78 (m; 14-H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.72 (t; C-6), 21.93 (t; C-5), 30.05 (d; C-7), 35.59 (s; C-2), 37.68 (d; C-8), 88.72

(s; C-9), 89.81 (s; C-10), 119.28, 120.43, 124.09, 125.79, 125.91, 126.06, 127.76, 128.21, 128.30, 128.64, 129.42, 135.39, 136.60, 149.32, 151.20 (Aromaten- und Olefin-C).

MS (75 eV): $m/e = 362$ (M^+ , 1 %), 257 ($M^+ - \text{PHCO}$, 100 %), 105 (20 %).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}$	Ber. C 89.53 H 6.12
	Gef. C 89.30 H 6.27

26. 34 und Zinntetrachlorid

Zu 365 mg (1.00 mmol) 34 wurde ein Tropfen Zinntetrachlorid gegeben, worauf eine explosionsartige Reaktion einsetzte, die ausschließlich polymeres Material lieferte.

Ein entsprechender Ansatz bei -78°C erbrachte ebenfalls nur Polymere.

27. 34 und Titanatetrachlorid

Die Umsetzung von 34 mit Titanatetrachlorid erbrachte nur Polymere.

28. 34 und Trimethylzinnchlorid

362 mg (1.00 mmol) 34 wurden in Ether 3 h mit 10 mg Trimethylzinnchlorid bei Raumtemp. gerührt. Nach der Standart-Aufarbeitung konnten aus n-Pentan 180 mg (50 %) des Norcarens 57 isoliert werden.

29. 34 und Bortrifluorid-etherat

Setzte man 3.62 g (10.0 mmol) 34 in Ether mit 2.00 ml Bortrifluorid-etherat um, so trat unter heftigem Aufsieden eine stark exotherme Reaktion ein. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die Etherlösung mit 30 ml 2 N Natronlauge und zweimal mit je 10 ml Wasser extrahiert. Trocknen der Etherphase über Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels im Vak. lieferte ein Gemisch aus 3,4-[2',3'-(1',4'-Diphenyl)naphto]cyclohepta-1,3,5-trien (60) und 1,2-[2',3'-(1',4'-Diphenyl)naphto]-8-oxa-bicyclo-[3.2.1^{3,7}]hept-1-en (61) im Verhältnis von 31 : 69. Das Produktverhältnis wurde durch ¹H-NMR-Integration über die Signale von 5-H und 6-H bei 60 und von 3-H und 7-H bei 61 ermittelt. Da eine Trennung durch fraktionierende Kristallisation nicht gelang, wurde das gesamte Material auf zwei Silicagel-Dickschichtplatten verteilt. Nur die Komponente 60 lief in einem Gemisch aus n-Pentan/Ether (4:1), während sich die andere nicht mehr vom Plattenmaterial ablösen ließ. Das isolierte Material lieferte nach der Rekristallisation aus n-Pentan 790 mg (23 %) 60, in Form hellgelber, bei 178 - 181 °C schmelzender Kristalle.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.50 (t, J = 6.2 Hz; 2H, 7-H₂), 5.77 - 6.18 (dt, J = 6.2 Hz und J = 10.5 Hz; 2H, 1-H, 6-H), 6.27 - 6.51 (d, J = 10.5 Hz; 2H, 2-H, 5-H), 7.19 - 7.69 (m; 14H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 26.06 (t; C-7), 125.38, 126.49, 127.03, 128.19, 129.53, 130.75, 130.92, 132.62, 138.80, 139.84 (Aromaten- und Olefin-C).

UV (MeOD): 210 nm, 260 nm, 318 nm.

MS (70 eV): m/e = 344 (M^+ , 100 %).

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}$ Ber. 344.1565 Gef. 344.156 (MS)
Ber. C 94.15 H 5.85
Gef. C 93.73 H 5.68

3.62 g (10.0 mmol) 34 wurden in Ether gelöst und mit 1.00 ml Bortrifluorid-etherat umgesetzt. Nachdem 34 abreagiert hatte, wurden 50 ml 1 M Kaliumpermanganatlösung in Aceton bei Raumtemp. zugetropft. Anschließend wurde etherisch-wässrig aufgearbeitet, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. abgezogen. Nach der Rekrystallisation des Rückstandes aus n-Pentan konnten 1.84 g (51 %) 61 isoliert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.21 - 1.35 (m; 2H, 5-H₂), 1.35 - 1.63 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂), 5.04 - 5.21 (m; 2H, 3-H, 7-H), 7.18 - 7.72 (m; 14H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 16.57 (t; C-5), 28.71 (t; C-4, C-6), 78.81 (d; C-3, C-7), 126.12, 127.43, 128.24, 128.64, 130.00, 131.12, 132.64, 138.03, 139.51 (Aromaten-C).

MS (75 eV): m/e = 362 (M^+ , 5 %), 286 ($M^+ - C_6H_5$, 50 %), 209 (100 %).

$C_{27}H_{22}O$ Ber. 362.16706 Gef. 362.166 (MS).

30. 35 und Silbertetrafluoroborat

188 mg (1.00 mmol) 35 wurden in Deuterochloroform mit einem Molproz. Silbertetrafluoroborat umgesetzt, wobei sich die Lösung zum Sieden erhitzte. Auf Grund der spektroskopischen Daten konnte das 8,11-Dimethylbicyclo[5.4.0^{1,7}]-undeca-6,8,10-trien-2-on (64) im Gemisch mit dem 1,9-Dimethyl-12-oxa-tricyclo[7.2.1.0^{2,7}]dodeca-2,7,10-trien (62) und dem 1,9-Dimethyl-12-oxa-tetracyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}exo]-dodeca-3,10-dien (63) eindeutig identifiziert werden. Die 1H -NMR-Integration der Signale 9-H und 10-H bei 64, von 9-H und 10-H bei 63, sowie den durch Differenzbildung ermittelten Signalen von 3-H, 8-H und 10-H von 62 erlaubte es, das Verhältnis der Isomeren zu 58 : 4 : 38 zu bestimmen.

Aus dem Gemisch der Isomeren ließen sich die spektroskopischen Daten von 64 ermitteln.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.85 (s; CH_3), 2.24 (s; CH_3), 6.71 (d, J = 2.0 Hz; 9-H), 6.83 (d, J = 2.0 Hz; 10-H), Weitere Signale konnten nicht zugeordnet werden.

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 19.05 (q; CH_3), 19.23 (t; C-4), 24.81 (t; C-5), 25.96 (q; CH_3), 26.99 (t; C-3), 36.80 (d;

C-1), 119.07 (d; C-6), 125.21 (d; C-9), 133.54 (d; C-10), 139.54 (s; C-7 oder C-8), 140.36 (s; C-8 oder C-7), 140.84 (s; C-11), 197.73 (s; C-2).

5.65 g (30.0 mmol) 35 wurden unter Eiskühlung in Ether mit einem Molproz. Silbertetrafluoroborat umgesetzt. Die in stark exothermer Reaktion entstandenen Produkte wurden dreimal mit Wasser extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert. Das Roh-¹H-NMR-Spektrum zeigte nur die Isomeren 62 und 64. Der Versuch einer destillativen Trennung des Gemisches lieferte in der ersten Fraktion (Bad 80 - 100 °C/10⁻³ Torr) 600 mg (11 %) 62, das in Spuren mit 63 verunreinigt war, in der zweiten das Keton 64 sowie dessen Umlagerungsprodukt, das 6,7,8,9-Tetrahydro-1,4-dimethyl-5H-benzocyclohepten-5-on (65) und erhebliche Mengen des Triens 62. Erneute Destillation dieser Fraktion über eine Mikropaltrohrkolonne lieferte im Hochvak. bei einer Übergangstemperatur von 60 - 80 °C 680 mg eines Gemisches von 62 und 65, und bei 90 - 100 °C 800 mg (14 %) reines 65. Bei allen Destillationen blieb viel polymeres Material zurück. Erneute Destillation lieferte bei 90 - 95 °C/10⁻³ Torr analysenreines 65 als farblores Öl.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.67 (m; 4H, 7-H₂, 8-H₂), 2.17 (s; 3H, CH₃), 2.34 (s; 3H, CH₃), 2.50 (m; 4H, 6-H₂, 9-H₂), 6.85 (d, J = 8.0 Hz; 1H, 3-H), 7.25 (d, J = 8.0 Hz; 1H, 2-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 20.05 (q; CH_3), 22.63 (t), 22.78 (t), 27.41 (t), 28.47 (t), 29.96 (q; CH_3), 126.24 (d), 126.55 (d), 136.42 (s), 136.79 (s), 139.97 (s), 140.57 (s), 202.18 (s).

IR (Film): 1690.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$ Ber. C 82.94 H 8.57
Gef. C 82.63 H 8.54

Das ^1H -NMR- und das IR-Spektrum ist mit der Literaturangabe identisch ²⁸).

5.65 g (30.0 mmol) 35 wurden wie oben beschrieben mit Silbertetrafluoroborat umgesetzt und das erhaltene Gemisch in situ mit einer schwefelsauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin zur Reaktion gebracht, wobei 3.00 g des 6,7,8,9-Tetrahydro-1,4-dimethyl-5H-benzocyclohepten-2-(2,4-dinitrophenyl)hydrazons (66) als amorphes Pulver anfielen. Zweimalige Rekristallisation aus Essigester lieferte analysenreines 66 in Form hellrotglänzender Kristalle, die bei 202 - 203 °C schmolzen. Die Ausb. an analysenreinem Material betrug 1.99 g (18 %).

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.61 - 1.93 (m; 4H, 7- H_2 , 8- H_2), 2.23 (s; 3H, CH_3), 2.38 (s; 3H, CH_3), 2.48 - 2.83 (m; 4H, 6- H_2 , 9- H_2), 7.08 (mc; 2H, 2-H, 3-H), 7.96 (d, J = 10.0 Hz;

^1H , 6'-H), 8.27 (dd, $J_{3',5'} = 2.5$ Hz und $J_{5',6'} = 10.0$ Hz;
 ^1H , 6-H), 9.14 (d, $J = 2.5$ Hz; ^1H , 3'-H), 11.17 - 11.32
(m; ^1H , NH).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 17.96$ (q; CH_3), 19.81 (q; CH_3),
22.81 (t), 22.90 (t), 27.26 (t), 28.71 (t), 116.70 (d),
123.40 (d), 125.09 (d), 127.15 (d), 129.51 (s), 130.00
(s), 134.70 (s), 136.54 (s), 136.82((s), 138.09 (2s),
145.14 (s), 155.90 (s).

MS (70 eV): $m/e = 368$ (M^+ , 75 %), 186 (80 %), 185
(100 %), 184 (80 %).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$	Ber.	C 61.95	H 5.47	N 15.21
	Gef.	C 61.99	H 5.59	N 15.00

Kontrollversuche:

100 mg (0.53 mmol) 62 wurden entsprechend der allge-
meinen Vorschrift mit Silbertetrafluoroborat umgesetzt.
Innerhalb von 24 h konnte bei Raumtemp. keinerlei Ver-
änderung im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden.

180 mg (1.00 mmol) 147 unterlagen unter den oben be-
schriebenen Bedingungen keiner Veränderung.

31. 35 und Pd(II)

3.77 g (20.0 mmol) 35 isomerisierten in rascher, exo-
thermer Reaktion zu einem Gemisch, dessen Hauptbe-

standteil (62) war. Daneben wurde das Trienon 63 und 64 gebildet. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Integration - bei 63 über 9-H und 10-H, bei 64 über 9-H und 10-H und bei 62 über 11-H - bestand das Gemisch aus 83 % 62, 14 % 64 und 3 % 63. Bei der Destillation über eine Mikrospaltröhrkolonne verblieb 64 im Rückstand. Bei $28 - 31\text{ }^\circ\text{C}/10^{-3}\text{ Torr}$ gingen 1.87 g (50 %) des Triens 62 als farbloses Öl über.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.23 - 1.85$ (m; 2H, 5-H₂), 1.37 (s; 3H, CH₃), 1.46 (s; 3H, CH₃), 2.02 - 2.38 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂), 5.57 - 5.92 (m; 2H, 3-H, 8-H), 5.65 (d, $J = 5.5\text{ Hz}$; 1H, 10-H), 6.07 (d, $J = 5.5\text{ Hz}$; 1H, 11-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.57$ (q; CH₃), 21.90 (q; CH₃), 22.60 (t; C-5), 26.11 (t; C-4), 29.74 (t; C-6), 83.11 (s; C-1), 85.45 (s; C-9), 123.73, 127.03, 129.49, 131.21 135.51, 137.91 (Olefin-C).

MS (70 eV): $m/e = 188$ (M^+ , 1 %), 173 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 3 %), 145 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CO}$, 100 %).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$ Ber. C 82.94 H 8.57
Gef. C 82.64 H 8.65

32. 35 und Rh(I)

188 mg (1.00 mmol) 35 reagierten in exothermer Reaktion zu einem Gemisch des Triens 62 und des Norcarens

63 ab. Durch ^1H -NMR-Integration über 11-H von 62 und 10-H und 11-H von 63 konnte das Verhältnis der Isomeren zu 86 : 14 bestimmt werden.

33. 35 und Aluminiumtrichlorid

Zu 377 mg (2.00 mmol) 35 wurde eine kleine Spatelspitze Aluminiumtrichlorid gegeben, wobei 35 in exothermer Reaktion zum Norcaren 63 isomerisierte, das nach der allgemeinen Aufarbeitung mit 264 mg (70 %) isoliert wurde.

34. 35 und Bortrifluorid-etherat

188 mg (1.00 mmol) 35 reagierten mit 1 Tropfen Bortrifluorid-etherat explosionsartig, wobei nur polymeres Material entstand. Das nämliche Resultat lieferte die Umsetzung bei - 78 °C.

35. 15 und Silbertetrafluoroborat

100 mg (0.62 mmol) 15 isomerisierten mit Silbertetrafluoroborat quantitativ zum 12-Oxa-tricyclo[7.2.1.0^{2,7}]-dodeca-2,7,10-trien (67), dessen ^1H -NMR-Spektrum mit den Literaturangaben ²⁰⁾ übereinstimmt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.36 - 1.86$ (m; 2H, 5-H₂),
 1.94 - 2.40 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂), 4.69 - 4.87 (dd,
 $\underline{J} = 1.5$ Hz und $\underline{J} = 4.0$ Hz; 1H, 9-H), 4.87 - 4.98 (d,
 $\underline{J} = 1.5$ Hz; 1H, 1-H), 5.56 - 5.83 (m; 2H, 3-H, 8-H),
 5.95 (dd, $\underline{J} = 1.5$ Hz und $\underline{J} = 6.0$ Hz; 1H, 10-H), 6.38
 (dd, $\underline{J} = 1.5$ Hz und $\underline{J} = 6.0$ Hz; 1H, 11-H).

36. 15 und Rh(I)

100 mg (0.62 mmol) 15 isomerisierten mit Rh(I) bei
 Raumtemp. im NMR-Rohr quantitativ zu 67.

37. 15 und Pd(II)

110 mg (0.69 mmol) 15 reagierten mit Pd(II) im NMR-
 Rohr in deutlich exothermer Weise zum Trien 67, ohne daß
 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Nebenprodukte zu erkennen waren.

38. 36 und Silbertetrafluoroborat

5.23 g (30.0 mmol) 36 wurden entsprechend der allge-
 meinen Vorschrift mit Silbertetrafluoroborat umgesetzt,
 wobei in exothermer Reaktion ein Gemisch aus 1-Methyl-12-
oxa-tricyclo[7.2.1.0^{2,7}]dodeca-2,7,10-trien (69a) und
9-Methyl-12-oxa-tricyclo[7.2.1.0^{2,7}]dodeca-2,7,10-trien
 (69b) gebildet wurde. Im Roh- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten

keine weiteren Reaktionsprodukte erkannt werden. Nach der etherisch-wäßrigen Aufarbeitung lieferte die Destillation über eine Mikrospaltröhrkolonne bei 30 - 35 °C/10⁻³ Torr 4.23 g (81 %) eines Gemisches aus 69a und 69b in Form eines hellgelben Öls. Die beiden Isomeren entstanden im Verhältnis von ca. 30 : 70.

¹H-NMR des Gemisches aus 69a und 69b (CDCl₃): δ = 1.31 - 1.85 (m; 2H, 5-H₂), 1.39 (s; 3H, CH₃), 1.49 (s; 3H, CH₃), 1.97 - 2.38 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂), 4.75 - 5.01 (m; 1H, 1-H von 69a und 9-H von 69b), 5.47 - 6.04 (m; 3H), 6.15 - 6.43 (m; 1H).

Auf Grund der Intensitätsunterschiede und dem Vergleich mit den ¹³C-NMR-Spektren von 62 und 67 konnten die ¹³C-NMR-Signale der Verbindungen 69a und 69b eindeutig zugeordnet werden.

¹³C-NMR von 69a (CDCl₃): δ = 21.54 (q; CH₃), 22.63 (t; C-5), 25.59 (t; C-4), 29.29 (t; C-6), 82.75 (s; C-9), 83.02 (d; C-1), 123.73, 126.03, 126.55, 128.73, 131.45, 138.72 (Olefin-C).

¹³C-NMR von 69b (CDCl₃): δ = 20.26 (q; CH₃), 22.57 (t; C-5), 26.05 (t; C-4), 29.87 (t; C-6), 77.90 (d; C-9), 84.90 (s; C-1), 122.67, 123.46, 130.03, 131.24, 134.33, 135.82 (Olefin-C).

MS (70 eV): m/e = 174 (M⁺, 10 %), 145 (M⁺-CHO, 90 %), 131 (M⁺-CH₃CO, 100 %).

$C_{12}H_{14}O$ Ber. 174.10446 Gef. 174.106 (MS).

Ber. C 82.72 H 8.10

Gef. C 82.82 H 8.28

IV. Umsetzungen mit Chlorsilanen

1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zur Lösung des Propellans in Deuterochloroform oder wasserfreiem Ether wurden jeweils 10 Mol-Äquivalente des entsprechenden Silans gegeben und die Reaktion 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Etherphase wurde nach quantitativem Umsatz der Propellane mit 2 N Natronlauge aufgearbeitet, die wäßrige Phase zweimal mit Ether extrahiert und die vereinigten Etherphasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Ethers im Vakuum wurde der Rückstand entweder umkristallisiert oder destilliert.

2. Umsetzungen mit $\underline{3}$

Zu je 270 mg (1.00 mmol) $\underline{3}$ in Deuterochloroform wurden jeweils 10 Moläquivalente Siliciumtetrachlorid, Trichlormethylsilan, Dichlordimethylsilan und Trimethylchlor-silan gegeben. Innerhalb von 24 h trat bei Raumtemp. keine Veränderung der 1H -NMR-Spektren auf. Erhitzte man zum Sieden, so trat quantitative Isomerisierung zu $\underline{37}$ ein.

Kontrollversuch: Erwärmte man 270 mg (1.00 mmol) 3 in Deuterochloroform mit einer Spur Chlorwasserstoff, so trat ebenfalls eine ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesene quantitative Isomerisierung zu 37 ein.

In separaten NMR-Röhrchen setzte man je 270 mg (1.00 mmol) 3 in wasserfreiem Ether mit je 10 Moläquivalenten Siliciumtetrachlorid, Trichlormethylsilan, Dichlordimethylsilan und Trimethylchlorsilan um und verfolgte die Reaktion am Verschwinden des ^1H -NMR-Signals von 9-H und 10-H von 3. Es zeigte sich ein signifikanter Unterschied in der katalytischen Aktivität der einzelnen Silylhalogenide. Das elektrophilste Agens war das Siliciumtetrachlorid. Es bewirkte in 24 h bei Raumtemp. eine Isomerisierung von 75-proz. zu 39, während das Trimethylchlorsilan im gleichen Zeitraum nur 10 % 39 gebildet hatte.

2.70 g (10.0 mmol) 3 in 25 ml wasserfreiem Ether und 10 ml frisch von Kaliumhydroxid abdestilliertem Triethylamin wurden mit 107.7 mmol Trimethylchlorsilan 16 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die Etherphase zweimal mit 2 N Natronlauge und dreimal mit Wasser extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. abgezogen. Umkristallisation des Rückstandes aus n-Pentan lieferte 1.50 g (56 %) analysenreines 9,10-Di-hydro-9,10-(1,2-norcar-3-eno)anthracen (39) in Form farbloser, bei 159 - 161 °C schmelzender Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.60 - 0.90 (m; 1H, 16-H), 1.00 - 1.37 (m; 1H, 17-H), 1.37 - 1.82 (m; 4H, 14-H₂, 15-H₂), 4.17 (s; 1H, 10-H), 4.28 (d, J = 4.5 Hz; 1H, 9-H), 5.08 - 5.55 (m; 1H, 13-H), 5.82 - 6.00 (br. d; 1H, 12-H), 7.05 (mc; 8H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.16 (t; C-15), 21.60 (t; C-14), 28.74 (d; C-16), 28.74 (s; C-11), 31.04 (d; C-17), 45.46 (d; C-10), 49.64 (d; C-9), 122.16, 123.69, 124.02, 124.16, 124.40, 125.05, 125.19, 125.95, 130.17, 140.50, 141.07, 145.48, 146.47 (Aromaten- und Olefin-C).

MS (70 eV): m/e = 270 (M^+ , 100 %), 255 (40 %), 178 (50 %).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}$	Ber.	C 93.29	H 6.71
	Gef.	C 93.10	H 6.79

Kontrollversuch: 2.70 g (10.0 mmol) 3 wurden in 25 ml Ether und 10 ml Triethylamin mit 1.00 g (18.7 mmol) Ammoniumchlorid und einem Tropfen konzentrierter Salzsäure über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Nach der Aufarbeitung fanden sich im Roh- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur die Signale des Eduktes. 2.25 g (93 %) 3 konnten reisoliert werden.

3. Umsetzung mit 29

200 mg (0.78 mmol) 29 reagierten mit 1.08 g (10.0 mmol) Trimethylchlorsilan unter den Standartbedingungen IV. 1. wobei nach der üblichen etherisch-wäßrigen Aufarbeitung

ein komplexes Gemisch isoliert wurde, dessen Roh- $^1\text{H-NMR}$ Spektrum keinerlei Hinweise auf das 9,10-Dihydro-9,10-(1,6-bicyclo[3.1.0]hex-2-eno)anthracen (44) enthielt.

4. Umsetzung mit 30

330 mg (0.92 mmol) 30 wurden 14 h mit 3.51 g (32.3 mmol) Trimethylchlorsilan in Ether bei Raumtemp. gerührt. Nach der Standartaufarbeitung und der Rekristallisation aus n-Pentan erhielt man 230 mg (77 %) des Norcarens 45.

5. Umsetzung mit 31

70 mg (0.24 mmol) 32 ließen sich mit 0.54 g (5.00 mmol) Trimethylchlorsilan bei Raumtemp. quantitativ in das 9,10-Dimethyl-9,10-(1,2-norcar-3-eno)anthracen (47) umlagern. Jedoch enthielt sowohl das Produkt wie auch das Edukt 9,10-Dimethylantracen, so daß die Charakterisierung ausschließlich auf dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beruht, das keinerlei Nebenprodukte erkennen ließ.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.65 - 0.93 (m; 1H, 16-H), 1.12 - 2.08 (m; 5H, 14-H₂, 15-H₂, 17-H), 1.89 (s; 3H, OCH₃), 1.91 (s; 3H, OCH₃), 5.14 - 5.50 (m; 1H, 13-H), 5.93 - 6.03 (br. d; 1H, 12-H), 7.03 (mc; 8H, Aromaten-H).

6. Umsetzung mit 32

150 mg (0.49 mmol) 32 reagierten mit 0.54 g (5.00 mmol) Trimethylchlorsilan in Ether in 60 min bei Raumtemp. ausschließlich zum 9,10-Dihydro-10-chloro-9,10-(1,2 nor-car-3-eno)anthracen (54). Rekristallisation aus wenig Ether lieferte 136 mg (91 %) des Norcarens 54 in Form farbloser Kristalle, die bei 122 - 125 °C schmolzen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.85 - 1.14 (m; 1H, 16-H), 1.14 - 1.98 (m; 5H, 14-H₂, 15-H₂, 17-H), 4.33 (d, J = 4.5 Hz; 1H, 9-H), 5.23 - 5.58 (m; 1H, 13-H), 5.97 - 6.28 (br. d; 1H, 12-H), 6.96 - 7.44 (m; 6H, Aromaten-H), 7.70 - 7.84 (m; 2H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 18.63 (t; C-15), 21.33 (t; C-14), 29.17 (d; C-16), 33.02 (s; C-11), 33.65 (d; C-17), 44.65 (d; C-9), 55.47 (s; C-10), 122.37, 122.76, 122.88, 123.25, 125.37, 126.09, 126.21, 127.03, 127.43, 138.60, 140.00, 144.12, 145.24 (Aromaten- und Olefin-C).

MS (70 eV): m/e = 304 (M^+ , 10 %), 269 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 100 %).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Cl}$	Ber,	C 82.75	H 5.62
	Gef.	C 82.65	H 5.55

7. Umsetzung mit 33

100 mg (0.35 mmol) 33 konnten mit 380 mg (3.50 mmol) Trimethylchlorsilan nach dem Standartverfahren IV. 1. in Ether quantitativ verändert werden. Das Roh-¹H-NMR-Spektrum zeigte, daß ein komplexes Gemisch entstanden war und erbrachte keine Hinweise auf das 9,10-Dihydro-9-methoxy-9,10-(1,6-bicyclo[3.1.0]hex-2-eno)anthracen (54).

8. Umsetzung mit 34

In zwei separaten Ansätzen zu je 362 mg (1.00 mmol) 34 wurden in Deuteriochloroform jeweils 10 Moläquivalente Siliciumtetrachlorid bzw. Trimethylchlorsilan gegeben. Dabei bildete sich bei Raumtemp. innerhalb von 4 h ein Gemisch der Isomeren 56 und 57 im Verhältnis von ca. 1 : 3 bei Trimethylchlorsilan-Katalyse und von ca. 1 : 1 bei Siliciumtetrachlorid-Katalyse. Die Bestimmung der Produktverhältnisse erfolgte durch ¹H-NMR-Integration über 7-H bei 57 und 3-H bei 56. Ob 56 seine Entstehung einer Spurenkatalyse verdankt, muß offen bleiben.

Ließ man 3.62 g (10.0 mmol) 34 in 50 ml Ether und 10 ml Triethylamin bei Raumtemp. mit 1.09 g (10.0 mmol) Trimethylchlorsilan rühren und arbeitete wie unter IV. 1. angegeben auf, so erhielt man aus n-Pentan 2.15 g (59 %) 57.

9. Umsetzung mit 35

Zu 188 mg (1.00 mmol) 35 in Deuteriochloroform wurden 1.70 g (10.0 mmol) Siliciumtetrachlorid gegeben. Bei Raumtemp. bildete sich quantitativ 63. Das Roh-¹H-NMR-Spektrum ergab keine Hinweise auf ein weiteres Produkt.

Ließ man 1.88 g (10.0 mmol) 35 in Ether nach IV. 1. mit 10.8 g (0.10 mol) Trimethylchlorsilan reagieren, so erhielt man bei der Mikrospaltrrohr-Destillation bei 35 - 38 °C/10⁻³ Torr 1.64 g (87 %) 63 als farbloses Öl.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.23 - 2.03 (m; 5H, 5-H₂, 6-H₂, 8-H), 1.47 (s; 3H, CH₃), 1.51 (s; 3H, CH₃), 2.30 - 2.54 (m; 1H, 7-H), 5.33 - 5.66 (m; 1H, 4-H), 5.85 (br dd; 1H, 3-H), 6.31 - 6.58 (m; 2H, 10-H, 11-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.60 (q; CH₃), 16.96 (q; CH₃), 20.48 (t; C-6), 21.90 (t; C-5), 31.56 (d; C-7), 39.62 (s; C-2), 40.77 (d; C-8), 85.35 (s; C-9), 85.90 (s; C-1), 123.64, 125.70, 141.81, 142.90 (d; Olefin-C).

MS (70 eV): m/e = 188 (M⁺, 1 %), 145 (M⁺-CH₃CO, 100 %), 130 (40 %), 105 (35 %).

C ₁₃ H ₁₆ O	Ber. 188.12011	Gef. 188.120
	Ber. C 82.94	H 8.57
	Gef. C 82.85	H 8.67

10. Umsetzung mit 15

100 mg (0.62 mmol) 15 wurden von 1.05 g (6.20 mmol) Siliciumtetrachlorid bei Raumtemp. in Deuteriochloroform quantitativ in deutlich exothermer Reaktion in 5 min zum 12-Oxa-tetracyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}exo]dodeca-3,10-dien (68) isomerisiert.

800 mg (5.00 mmol) 15 lieferten mit 5.43 g (50.0 mmol) Trimethylchlorsilan in Ether nach IV. 1. ein hellgelbes Öl, das dem Roh-¹H-NMR-Spektrum zufolge nur aus 68 bestand. Die Destillation des Rohproduktes lieferte bei 23 - 25 °C und 10⁻³ Torr 445 mg (56 %) reines Dien 68.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.47 (d, J = 3.8 Hz; 1H, 8-H), 1.57 - 2.09 (m; 4H, 5-H₂, 6-H₂), 2.28 - 2.53 (m; 1H, 7-H), 4.67 (mc; 2H, 1-H, 9-H), 5.34 - 5.70 (m; 1H, 4-H), 5.75 - 6.01 (dd; 1H, 3-H), 6.62 (mc; 2H, 10-H, 11-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.11 (t; C-6), 21.93 (t; C-5), 31.80 (d; C-7), 33.65 (d; C-8), 33.65 (s; C-2), 78.60 (d; C-1, C-9), 124.06, 125.79, 138.12, 139.30 (d; Olefin-C).

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 20.44, 22.23, 31.92, 34.04, 78.69, 78.84, 123.79, 126.46, 138.30, 139.39.

MS (70 eV): m/e = 160 (M⁺, 15 %), 145 (7 %), 131 (100 %), 91 (60 %).

$C_{11}H_{12}O$ Ber. 160.08881 Gef. 160.088 (MS)

Ber. C 82.46 H 7.55

Gef. C 83.15 H 7.66

11. Umsetzung von 36

Rührte man 3.48 h (20.0 mmol) 36 mit 54.0 mmol Trimethylchlorsilan, so erhielt man bei der Destillation mit einer Fifi-Apparatur im Hochvak. (10^{-3} Torr) ein Gemisch aus 9-Methyl-12-oxa-tetracyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8exo}]dodeca-3,10 dien (70a) und 1-Methyl-12-oxa-tetracyclo[7.2.1.0^{2,7}.-0^{2,8exo}]dedeca-3,10-dien (70b) als farbloses Öl, das bei 40 - 50 °C überging. Das Verhältnis der Isomeren 70a und 70b ließ sich durch ^{13}C -NMR-Integration äquivalenter Signale zu ca. 1 : 2 abschätzen, wobei mehrere identische Signale vermessen wurden. Die Ausbeute am Gemisch betrug 68 %.

1H -NMR des Gemisches aus 70a und 70b ($CDCl_3$):

δ = 1.24 - 2.51 (m; 6H, 5-H₂, 6-H₂, 7-H, 8-H), 1.47 (s; 3H, CH₃), 1.51 (s; 3H, CH₃), 4.52/4.55 (m; 1H, 1-H/9-H), 5.27 - 5.65 (m; 1H, 4-H), 5.71 - 5.98 (m; 1H, 3-H), 6.32 - 6.72 (m; 2H, 10-H, 11-H).

Auf Grund der Intensitätsunterschiede sowie durch Vergleich mit 63 und 68 war eine eindeutige Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale der Komponenten 70a und 70b möglich.

^{13}C -NMR von 20a (CDCl_3): δ = 15.33 (q; CH_3), 20.29 (t; C-6), 21.87 (t; C-5), 31.56 (d; C-7), 36.38 (s; C-2), 36.95 (d; C-8), 78.21 (d; C-1), 85.87 (s; C-9), 124.40, 125.70, 139.81, 141.48 (d; Olefin-C).

^{13}C -NMR von 20b (CDCl_3): δ = 16.72 (q; CH_3), 20.29 (t; C-6), 22.02 (t; C-5), 31.92 (d; C-7), 36.95 (s; C-2), 37.50 (d; C-8), 79.08 (d; C-9), 86.17 (s; C-1), 123.79, 125.85, 138.63, 142.57 (d; Olefin-C).

MS (70 eV): m/e = 174 (M^+ , 10 %), 159 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 15 %), 145 ($\text{M}^+ - \text{CHO}$, 50 %), 131 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$, 100 %).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$	Ber. 174.10446	Gef. 174.106
	Ber. C 82.72	H 8.10
	Gef. C 82.16	H 7.99

V. Versuche zur enantioselektiven Katalyse

1. Synthese des optisch aktiven Katalysators

5.00 g (41.3 mmol) S(-)-1-Phenylethylamin wurden in 15 ml Ethanol und 15 ml Benzol mit 5.00 g (41.3 mmol) 2-Acetylpyridin unter Wasserabscheidung 33 h erhitzt. Die destillative Aufarbeitung lieferte bei $135^\circ\text{C}/10^{-5}$ Torr 5.37 g (58 %) hellgelbes, viskoses N-[S(-)-1-phenylethyl]-2-acetylaminopyridin (72) mit $\alpha_{\text{D}}^{20} = 75.9^\circ$ ($c = 0.178$, CDCl_3).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.52 (d, J = 6.0 Hz; 3H, 16- H_3), 2.40 (s; 3H, 17- H_3), 4.85 (q, J = 6.0 Hz; 1H, 9-H), 7.00 - 7.70 (m; 7H, Aromaten-H), 8.05 - 8.60 (m; 2H, 2-H, 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 13.57 (q; C-16), 24.78 (q; C-17), 60.12 (d; C-9), 120.88 (d), 123.79 (d), 126.58 (d), 128.27 (d), 135.73 (d), 145.87 (s), 147.93 (d), 157.75 (s), 164.38 (s; Aromaten- und Olefin-C).

MS (70 eV): m/e = 224 (M^+ , 15 %), 209 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 70 %), 105 (100 %).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2$ Ber. C 80.32 H 7.19 N 12.49
Gef. C 79.96 H 7.20 N 11.71

analog wurde aus R(+)-1-Phenylethylamin und 2-Acetylpyridin N[R(+)-1-Phenylethyl]-2-acetylaminopyridin (73) mit α_{D}^{20} = - 73.1 ° (c = 0.182, CDCl_3) synthetisiert.

466 mg (1.30 mmol) Rh(I) und 600 mg (2.68 mmol) 73 bildeten in Deuterochloroform sofort einen tiefroten Komplex. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und der überschüssigen Schiffbase im Hochvak. (Bad bis 140 °C/10⁻⁶ Torr) blieb quantitativ das μ -Norbornadienyl-N-[S(-)-1-phenylethyl]-2-acetylaminopyridinrhodium(I)chlorid (74) als tiefviolette Kristallmasse zurück.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.07 - 1.25 (m; 2H, 7'-H₂), 1.73 (br. d, J = 6.5 Hz; 3H, 16-H₃), 2.45 (s; 3H, 17-H₃), 3.18 - 3.45 (m; 2H, 6'-H, 3'-H), 3.45 - 3.86 (m; 4H, 1'-H, 2'-H, 4'-H, 5'-H), 4.93 - 5.35 (m; 1H, 9-H), 7.36 (mc; 5H, Aromaten-H), 7.66 - 8.28 (m; 4H, Pyridin-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.63 (q; C-16), 19.32 (q; C-17), 48.89 (d), 49.01 (d), 51.15 (d), 51.25 (d), 51.46 (d), 51.73 (d), 60.82 (t; C-7'), 61.09 (d; C-9), 126.34 (d), 127.40 (d), 127.61 (d), 128.64 (d), 138.81 (d), 140.69 (s), 147.78 (d), 155.90 (s), 171.74 (s).

MS (10 eV): m/e = 454 (M^+ , Isotopenmuster von Chlor, 1%), 66 (100 %).

2. Umsetzungen mit 74

Rührte man 100 mg (0.28 mmol) 34 in Chloroform mit 227 mg (1.00 mmol) 74, so konnte nach der unter III. 1 angegebenen Vorschrift 263 mg (73 %) des Diens 56 isoliert werden, das jedoch keine optische Aktivität aufwies.

Setzte man zu 362 mg (1.00 mmol) 34 in Deuteriochloroform 2.27 g (10.0 mmol) 74, sowie 5.61 g (25.0 mmol) 73 zu und rührte 24 h bei Raumtemp., so konnte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine Veränderung des Ausgangsmaterials beobachtet werden.

Die Umsetzung von 188 mg (1.00 mmol) 35 mit 10.0 mmol 74 ergab 145 mg (77 %) des Trienes 62, wobei keine optische Induktion erzielt wurde.

VI. Konkurrenz- und Kontrollexperimente

Zu einem Gemisch aus je 1.00 mmol 3 und 34 in Deuterochloroform wurde bei Raumtemp. ein Molproz. Pd(II) gegeben und die Reaktion $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Das Propellan 34 isomerisierte vollständig zu 56, bevor eine Veränderung von 3 zu erkennen war.

Zu einem Gemisch aus 3.00 mmol 35 und 1.00 mmol 3 wurde in Deuterochloroform ein Molproz. Rh(I) gegeben. Hierbei isomerisierte zuerst quantitativ das Propellan 35, bevor eine Veränderung von 3 zu beobachten war.

100 mg (1.06 mmol) 75 wurden in Ether mit 4.00 mmol Siliciumtetrachlorid bzw. mit 10.0 mmol Trimethylchlor-silan bei Raumtemperatur 48 h $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch beobachtet. Hierbei konnte keine Veränderung von 75 festgestellt werden.

Analoge Ansätze in Deuterochloroform lieferten das nämliche Resultat.

94 mg (1.00 mmol) 75 und 362 mg (1.00 mmol) 34 wurden in Deuteriochloroform mit 4.00 mmol Siliciumtetrachlorid umgesetzt. Nach 70 min bei Raumtemp. war 34 glatt zum Norcaren 57 isomerisiert, während 75 unverändert war.

100 mg (0.72 mmol) 76 erwiesen sich in Deuteriochloroform bei Raumtemp. innerhalb von 27 h gegenüber Siliciumtetrachlorid gemäß ^1H -NMR-Spektrum als stabil.

136 mg (0.98 mmol) 76 und 181 mg (0.50 mmol) 34 wurden in Deuteriochloroform mit 4.00 mmol Siliciumtetrachlorid umgesetzt. Nach 45 min war 34 quantitativ zu 56 isomerisiert; 76 veränderte sich auch im Verlauf von weiteren 72 h nicht.

Zu 100 mg (0.53 mmol) 35 in Deuteriochloroform wurden 10 mg (0.06 mmol) Toluolsulfonsäure gegeben und die Reaktion am ^1H -NMR-Spektrum verfolgt. Innerhalb von 48 h zersetzte sich das Edukt, wobei ein komplexes Gemisch entstand, das keine Hinweise auf 63 enthielt.

100 mg (0.62 mmol) 15 isomerisierten innerhalb von 48 h mit 10 mg (0.06 mmol) Toluolsulfonsäure laut ^1H -NMR-Spektrum quantitativ zu 67.

Ein analoger Ansatz lieferte ohne Toluolsulfonsäure ebenfalls das Dien 67.

VII. Elektrophile Additionen

1. 3 und Zinntetrachlorid

Zur vorgelegten Lösung von 300 mg (1.11 mmol) 3 in Deuteriochloroform wurde ein Tropfen Zinntetrachlorid gegeben. Die Lösung färbte sich sofort schwarzbraun und nach weniger als einer min waren im ^1H -NMR-Spektrum keine Eduktsignale mehr zu erkennen. Bei strengem Feuchtheitsausschluß war das entstandene Material stabil, so daß eine spektroskopische Untersuchung des 9,10-Di-hydro-9,10-[2,7-(3-trichlorstannyl-mono-chlor-methyl-cyclohex-1-eno)]anthracens (22) möglich war.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.22 - 2.47 (m; 6H, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 2.55 - 2.90 (m; 1H, 16-H), 4.48 (s; 1H, 9-H), 4.76 (s; 1H, 10-H), 5.78 - 6.16 (m; 1H, 12-H), 6.92 - 7.67 (m; 8H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 21.69 (t; C-14), 25.41 (t; C-13), 31.37 (t; C-15), 48.98 (d; C-16), 55.74 (d; C-9), 59.26 (d; C-10), 91.76 (s; C-17), 125.90, 126.18, 126.89, 127.21, 127.45, 128.06, 128.20, 128.78, 129.84, 134.59, 135.10, 135.48, 140.36, 144.78 (Aromaten- und Olefin-C).

2. 34 und Quecksilber(II)acetat

181 g (5.00 mmol) 34 wurden in Ether mit 15.93 g (50.0 mmol) Quecksilber(II)acetat 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde vom ungelösten Quecksilber-(II)acetat abfiltriert, das Filtrat einrotiert und der Rückstand aus n-Pentan umkristallisiert. Nach erneuter Rekristallisation erhielt man 2.38 g (70 %) 1,9-Diphenyl-12-oxa-3-syn-0-acetyl-benzo [j] 8-mercuroacetyl-tetracyclo- [7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}exo] dodec-10-en (58) in Form farbloser, bei 171 - 173 °C schmelzender Kristalle.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.42 (s; 3H, CH₃), 1.53 - 1.78 (m; 4H, 5-H₂, 6-H₂), 1.94 (s; 3H, CH₃), 1.88 - 2.18 (m; 2H, 4-H₂), 2.96 - 3.16 (m; 1H, 7-H), 5.63 - 5.81 (m; 1H, 3-H), 7.18 - 8.00 (m; 14H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.99 (t; C-6), 20.81 (q; CH₃), 22.87 (q; CH₃), 23.63 (t; C-5), 28.84 (t; C-4), 33.20 (d; C-7), 40.89 (s; C-2), 56.28 (s; C-8), 65.79 (d; C-3), 91.05 (s; C-9), 92.75 (s; C-11), 119.43, 121.37, 126.43, 127.21, 128.76, 128.91, 129.15, 129.33, 133.94, 135.66, 147.08, 151.08 (Aromaten-C), 168.98, 176.80 (s; Carbonyl-C).

MS (83 eV): m/e = 421 (M⁺-HgOAc, 1 %), 362 (M⁺-Hg(OAc)₂, 5 %), 257 (20 %), 202 - 198 (Hg-Isotope), 60 (100 %).

Molmasse (osmometrisch in Chloroform, 37 °C): 645

Man hielt 2.04 g (3.00 mmol) 58 in 50 ml Isopropanol mit 2.27 g (60.0 mmol) Natriumborhydrid unter Rückfluß, wobei ein grauer Niederschlag ausfiel, der abfiltriert wurde. Man arbeitete etherisch-wäßrig auf und isolierte 800 mg (74 %) des Norcaran-Derivates 57.

3. 34 und Eisessig

3.62 g (10.0 mmol) 34 wurden in 50 ml n-Pentan und 10 ml Ether suspendiert, dann schnell mit 10 ml Eisessig bei Raumtemp. umgesetzt und 10 min weitergerührt. Nach der Zugabe von 25 ml 2 N Natronlauge wurde die organische Phase abgetrennt, dreimal mit je 50 ml Wasser extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Rekristallisation des Rückstandes aus n-Pentan lieferte farbloses, analysenreines, bei 168 - 170 °C schmelzendes 1,9-Diphenyl-12-oxa-3-syn-O-acetyl-benzo [j] tetracyclo- [7.2.1.0²,7.0²,8^{exo}]dodec-10-en (59) mit einer Ausb. von 1.59 g (54 %).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.22 - 1.65 (m; 4H, 5-H₂, 6-H₂), 1.30 (s; 3H, CH₃), 1.65 - 2.09 (m; 2H, 4-H₂), 1.95 (d, J = 4.0 Hz; 1H, 8-H), 2.51 - 2.69 (m; 1H, 7-H), 5.52 - 5.67 (m; 1H, 3-H), 6.96 - 7.85 (m; 14H, Aromaten-H).

Die Zugabe von Eu(FOD)₃ verschiebt die Signale wie folgt: δ = 1.34 - 2.20 (m; 6H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), 1.95 (s; 3H, CH₃), 2.10 (d, J = 4.0 Hz; 1H, 8-H), 2.57 - 2.82 (m; 1H, 7-H), 6.13 - 6.32 (m; 1H, 3-H), 7.05 - 7.85 (m; 14H, Aromaten-H).

Strahlte man bei 2.51 - 2.69 ppm ein, so erhielt man bei 1.95 ppm anstelle des Dubletts nur noch ein Singulett. Einstrahlen bei 5.52 - 5.67 ppm veränderte das restliche Spektrum nicht wesentlich.

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 15.63 (t; C-6), 20.78 (q; CH_3), 22.99 (t; C-5), 27.65 (d; C-7), 29.74 (t; C-4), 32.14 (d; C-8), 36.41 (s; C-2), 66.85 (d; C-3), 89.02 (s; C-9), 90.53 (s; C-1), 119.31, 120.70, 125.82, 126.09, 127.91, 128.24, 128.33, 128.70, 128.94, 129.15, 134.54, 136.57, 148.02, 150.93 (Aromaten-C), 169.95 (Carbonyl-C).

MS (80 eV): m/e = 422 (M^+ , 1 %), 362 ($\text{M}^+ - \text{HOAc}$, 5 %), 257 ($\text{M}^+ - \text{HOAc} - \text{PhCO}$, 100 %)

$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_3$	Ber. C 82.44 H 6.20
	Gef. C 82.66 H 6.09

Erhitzte man während 5 h 422 mg (1.00 mmol) 59 bei 1 Torr auf 260 °C, so erhielt man nach der Rekrystallisation aus n-Pentan 282 mg (78 %) 57.

4. Säurekatalysierte Methanolyse von 34

3.62 g (10.0 mmol) 34 wurden in 50 ml Methanol zum Sieden erhitzt und mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt. Unter heftigem Aufschäumen trat eine stark exo-

therme Reaktion ein. Nach weiteren 30 min Rühren in siedendem Methanol wurden 100 ml Ether und 100 ml Wasser zugegeben. Abtrennen der organischen Phase, zweimalige Extraktion mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat lieferte nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. 3.24 g eines Gemisches aus 84a, 84b und 61 im Verhältnis von 49 : 37 : 14. Die Produktverteilung wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Integration über die Signale der Methoxygruppen bei 84a und 84b sowie der α -H-Atome der Etherbrücke (3-H, 7-H) in 61 bestimmt. Durch viermalige fraktionierende Kristallisation aus n-Pentan wurden 148 mg (4 %) analysenreines Material gewonnen. Auf Grund der geringeren Löslichkeit in n-Pentan wurde den farblosen, bei 168 - 171 °C schmelzenden Kristallendie Struktur des 1,2-[2',3'-(1',4'-Diphenyl)naphto]-cis-3,7-dimethoxy-cyclohept-1-en (84a) zugeschrieben.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.15 - 2.48 (m; 6H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), 3.08 (s; 6H, CH₃), 4.56 - 4.76 (m; 2H, 3-H, 7-H), 7.16 - 7.62 (m; 14H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.96 (t; C-5), 31.89 (t; C-4, C-6), 55.85 (q; CH₃), 78.99 (d; C-3, C-7), 125.64, 127.06, 127.27, 128.15, 130.08, 130.55, 132.33, 136.39, 140.51, 141.08 (Aromaten-C).

UV (MeOD): 235 nm, 279 nm, 287 nm, 298 nm.

MS (80 eV): m/e = 408 (M^+ , 45 %), 376 (M^+ -MeOH, 50 %), 345 (100 %), 151 (80 %).

$C_{29}H_{28}O$	Ber.	C 85.26	H 6.91
	Gef.	C 84.96	H 6.96

Die vereinigten Pentanmutterlaugen wurden einrotiert und der Rückstand zweimal aus Methanol umkristallisiert. Das erhaltene Kristallisat war frei von 84a und enthielt neben geringen Anteilen an 61 nur noch das 1,2-[2',3'-(1',4'-Diphenyl)naphtho]-trans-3,7-dimethoxy-cyclohept-1-en (84b).

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.68 - 2.28 (m; 6H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), 3.02 (s; 6H, CH₃), 4.70 - 5.01 (m; 2H, 3-H, 7-H), 7.23 - 7.67 (m; 14H, Aromaten-H).

^{13}H -NMR ($CDCl_3$): δ = 20.11 (t; C-5), 29.93 (t; C-4, C-6), 56.37 (q; CH₃), 79.33 (d; C-3, C-7), 125.46, 126.85, 127.64, 127.82, 129.64, 130.58, 135.76, 139.78, 140.36 (Aromaten-C).

5. Säurekatalysierte Methanolyse von 15

Rührte man 800 mg (5.00 mmol) 15 in Methanol und gab einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu, so addierte 15 glatt Methanol und nach der unter VII. 4. beschriebenen Aufarbeitung lieferte die nachfolgende Kurzweg-Destillation

bei 10^{-3} Torr und einer Badtemp. von 70°C ein hellgelbes Öl, dessen ^1H -NMR-Spektrum mit dem des Rohmaterials identisch war. Erneute vorsichtige Destillation über eine Mikrospaltröhrkolonne brachte keine weitere Trennung des vorliegenden Gemisches, dessen Hauptkomponente das 12-Oxa-cis-(7-methoxy-8-hydro)tricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca 2,10-dien (86) ist, das mit 460 mg (42 %) erhalten wurde.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.23 - 2.42$ (m; 7H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 8-H), 3.31 (mc; 1H, 7-H), 3.39 (s; 3H, CH₃), 4.83 - 4.99 (m; 1H, 9-H), 5.13 - 5.25 (m; 1H, 1-H), 5.63 - 6.13 (m; 1H, 3-H), 6.33 - 6.43 (mc; 2H, 10-H, 11-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 25.05$ (t; C-5), 28.23 (t; C-4), 35.59 (t; C-6), 50.04 (d; C-8), 56.70 (q; CH₃), 80.60 (d; C-7), 80.81 (d; C-9), 82.72 (d; C-1), 122.03 (d), 134.24 (d), 135.49 (d), 138.38 (s; Olefin-C).

MS (70 eV): $m/e = 192$ (M^+ , 15 %), 174 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 8 %), 160 ($\text{M}^+ - \text{MeOH}$, 30 %), 131 ($\text{M}^+ - \text{MeOH} - \text{CHO}$, 100 %).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ Ber. 192.11503 Gef. 192.116 (MS)
Ber. C 74.97 H 8.39
Gef. C 76.42 H 8.39

6. Bromaddition an 3

Zu 270 mg (1.00 mmol) 3 in Deuterochloroform wurden 0.16 g (1.00 mmol) Brom in 1.00 ml Deuterochloroform gegeben. Die Bromfärbung verschwand sofort und eine hellgelbe Lösung entstand, die sich innerhalb weniger min bei Raumtemperatur braun färbte und aus der polymeres Material ausfiel. Eine definierte Verbindung konnte nicht isoliert werden.

Der gleiche Ansatz ergab auch unter Aceton/Trockeneiskühlung eine sofortige Bromentfärbung. Auch hier war es nicht möglich, eine definierte Verbindung zu fassen.

Zu 2.70 g (10.0 mmol) 3 in wasserfreiem Hexan wurden bei -78°C unter starkem Rühren 1.60 g (10.0 mmol) Brom zugetropft. Die Bromfärbung verschwand sofort und es bildete sich Bromwasserstoff, der mit Silbernitrat nachgewiesen wurde. Sofort nach der Beendigung der Bromzugabe wurden 30 ml einer 1.54 molaren n-BuLi-Lösung in Hexan zugetropft, wobei unter starker Wärmeentwicklung ein gelbgrüner Niederschlag ausfiel. Nach dreistündigem Rühren und Auftauen auf Raumtemp. wurden 100 ml Wasser zuge-
tropft und der Niederschlag gelöst. Die organische Phase wurde abgetrennt, zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen

und über Natriumsulfat getrocknet. Abziehen des Hexans am Rotationsverdampfer und der Butyl-Verunreinigungen im Hochvak. bei einer Badtemp. von $80 - 85^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr und Rekristallisation des Rückstandes aus n-Pentan lieferte 0.84 g (31 %) des Norcarens 39.

7. Iodaddition an 3

Handversuch: Zu einer Lösung von 3 in Tetrachlorkohlenstoff wurde eine Spatelspitze Iod gegeben. Da sich das Iod nur langsam in CCl_4 löste, war die Gesamtreaktion von der Lösungsgeschwindigkeit des Iods abhängig. Der Reaktionsfortschritt wurde am Verschwinden des ^1H -NMR-Brückenkopfsignals von 3 verfolgt. Nach dessen völligem Verschwinden färbte sich die Lösung infolge überschüssigen Iods violett und die gebildeten Produkte polymerisierten.

2,70 g (10.0 mmol) 3 in Tetrachlorkohlenstoff wurden unter Aceton/Trockeneisabkühlung mit 2.54 g (10.0 mmol) Iod in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt, wobei Iodwasserstoff entwich, und anschließend sofort mit 1,13 g (30.0 mmol) Lithiumalanat umgesetzt. Nach 1 h Rühren wurde das überschüssige Hydrid vorsichtig mit Wasser zersetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit je 5 ml Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Beim

Trocknen sowie dem nachfolgenden Einrotieren der Lösung trat erneut die Iodfärbung auf. Deshalb wurde das Reaktionsgemisch, das aus mindestens zwei Komponenten, die bei -10°C mäßig stabil waren, bestand, mit 30 ml 1.54 molarer BuLi-Lösung in Hexan umgesetzt, wobei nach der bei VII. 6. beschriebenen Aufarbeitung 2.10 g (78 %) des Diens 37 erhalten wurden.

VIII. Radikalische Additionen

1. 3 und Ethylthiol

Ließ man 5.40 g (20.0 mmol) 3 in wasserfreiem Ether bei Raumtemp. unter Sauerstoffzutritt mit 6.21 g (100 mmol) Ethylthiol 16 h rühren, entfernte das überschüssige Ethylthiol mit 100 ml 2 N Natronlauge, trocknete über Natriumsulfat und zog das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab, so erhielt man nach der Umkristallisation des Rohmaterials aus Ethanol 5.82 g (87 %) 9,10-Dihydro-9,10-[6-exo,7-anti-(6-endo-ethylthio)norpinano]anthracen (28c), dessen farblose Kristalle bei $141 - 143^{\circ}\text{C}$ schmolzen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.18$ (t, $J = 7.0$ Hz; 3H, CH_3), 1.00 - 2.13 (m; 8H, 12-H, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂, 16-H), 2.17 - 2.75 (m; 3H, 11-H, CH_2), 4.05 (d, $J = 10.0$ Hz; 1H, 10-H), 4.47 (s; 1H, 9-H), 7.05 (mc; 8H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 14.60 (t; C-14), 14.70 (q; CH_3), 21.65 (t; S- CH_2), 26.72 (t; C-13, C-15), 37.59 (d; C-11), 46.47 (d; C-12, C-16), 47.81 (d; C-10), 55.58 (s; C-17), 60.25 (d; C-9), 124.54, 125.31, 125.76, 125.95, 143.72, 144.87 (Aromaten-C).

MS (70 eV): m/e = 332 (M^+ , 10 %), 271 (M^+ -SEt, 10 %), 191 (100 %), 178 (80 %).

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{S}$	Ber.	332.15987	Gef.	332.161	(MS)
	Ber.	C 83.08	H 7.28	S 9.64	
	Gef.	C 83.22	H 7.26	S 9.65	

5.50 g (16.5 mmol) 28c wurden in Ethanol mit 20 g einer ethanolischen Raney-Nickel-Suspension über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Nickels wurde zur Ethanollösung 300 ml Wasser zugefügt und dann dreimal mit je 250 ml n-Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanphasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Das Roh- ^1H -NMR-Spektrum zeigte, daß das Edukt verbraucht worden war, gab aber keine Hinweise auf das 9,10-Dihydro-9,10(6-exo,7-anti-norpinano)anthracen (116). Auf eine Trennung des Gemisches wurde verzichtet.

2. 30 und Ethylthiol

100 mg (0.30 mmol) 30 wurden mit 620 mg (10.0 mmol) Ethylthiol in 10 ml wasserfreiem Ether unter Sauerstoff-

zutritt 36 h gerührt. Nach alkalisch-etherischer Aufarbeitung konnten 96 mg (96 %) 30 reisoliert werden. Sowohl das ^1H -NMR- als auch das Massenspektrum ergaben keine Hinweise auf ein Additionsprodukt.

3. 34 und Thiole

Rührte man 3.62 g (10.0 mmol) 34 in Ether unter Sauerstoffzutritt mit 3.11 g (50.0 mmol) Ethylthiol für 48 h, so wurde nach der unter VIII. 1. beschriebenen Aufarbeitung nur 3.42 g (95 %) des Eduktes isoliert.

Ließ man 3.62 g (10.0 mmol) 34 in Ether unter Sauerstoffzutritt mit 1.65 g (15.0 mmol) Thiophenol über Nacht reagieren, so trat eine, vermutlich säurekatalysierte, quantitative Isomerisierung zu 56 ein, das ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert wurde.

4. 35 und Ethylthiol

Rührte man 3.76 g (20.0 mmol) 35 in 200 ml Ether unter Sauerstoffzutritt mit 1.36 g (22.0 mmol) Ethylthiol und arbeitete wie unter VIII. 1. angegeben auf, so erhielt man gemäß Roh- ^1H -NMR-Spektrum neben 1,4-Dimethyl-1,4-[6-exo,-7-anti-(6-endo-ethylthio)norpinano]furan (117) noch geringe Mengen des Eduktes 35. Die Destillation des Rohproduktes lieferte 3.40 g (68 %) 117, das bei 10^{-3} Torr

und 50 - 58 °C als farbloses Öl übergang. Der Destillationsrückstand enthielt neben wenig 117 auch die Dithiol-Additionsprodukte 1,4-Dimethyl-1,4-[6-exo,7-anti-(6-endo-ethylthio)norpinano]2-exo-ethylthio-3-hydro-furan (118) und 1,4-Dimethyl-1,4-[6-exo,7-anti-(6-endo-ethylthio)norpinano]3-exo-ethylthio-2-hydro-furan (119); insgesamt etwa 600 mg.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95 - 2.64 (m; 10H, 6-H, 7-H₂, 8-H₂, 9-H₂, 11-H, S-CH₂), 1.13 (t, J = 7.0 Hz; 3H, CH₃), 1.35 (s; 3H, CH₃), 1.52 (s; 3H, CH₃), 3.34 - 3.63 (m; 1H, 5.88 - 6.17 (m; 2-H, 3-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.33 (q; CH₃), 15.72 (t; C-8), 21.32 (q; CH₃), 21.96 (q; CH₃), 22.84 (t, S-CH₂), 26.14 (t; C-7, C-9), 41.28 (d; C-11), 48.74 (d; C-10), 49.37 (d; C-6), 59.00 (s; C-5), 84.08 (s; C-1), 90.23 (s; C-4), 136.12 (d; C-2), 136.88 (d; C-3).

MS (70 eV): m/e = 250 (M⁺, 1 %), 221 (M⁺-C₂H₅, 1 %), 207 (M⁺-CH₃CO, 3 %), 189 (M⁺-SEt, 30 %), 145 (100 %).

C ₁₅ H ₂₂ OS	Ber.	250.13913	Gef.	250.139 (MS)
	Ber.	C 71.95	H 8.85	S 13.00
	Gef.	C 72.46	H 8.89	S 12.38

Die Verbrennungsanalyse wies für Kohlenstoff zu hohe, und für Schwefel zu niedrige Werte auf, was auf geringe Anteile an Edukt zurückzuführen ist, das nicht restlos abgetrennt werden konnte.

Setzte man 5.49 g (30.0 mmol) 32 in Ether unter Sauerstoffzutritt mit 9.47 g (150 mmol) Ethylthiol um und rührte über Nacht, so konnte nach der Standartaufarbeitung (VIII. 1.) sowohl das Mono- als auch das Diadditionsprodukt im Roh- ^1H -NMR-Spektrum identifiziert werden. Die Destillation über eine Mikropaltrohrkolonne lieferte bei einer Übergangstemp. von $60 - 80\text{ }^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 1.32 g (18 %) 117. Der Destillationsrückstand bestand gemäß ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum aus einem Gemisch der Diadditionsprodukte 118 und 119, die durch Hochvakuum-Kurzwegdestillation bei einer Badtemp. von $160 - 180\text{ }^\circ\text{C}$ und 10^{-3} Torr analysenrein mit 3.80 g (41 %) erhalten wurden. Durch ^{13}C -NMR-Integration äquivalenter Kohlenstoffe wurde das Verhältnis von 118 zu 119 zu etwa 2 : 1 abgeschätzt.

^1H -NMR des Gemisches (CDCl_3): $\delta = 1.03 - 2.82$ (m; 27H), $3.09 - 3.34$ (m; 1H, 10-H).

MS (70 eV): $m/e = 312$ (M^+ , 10 %), 283 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 10 %), 251 ($\text{M}^+ - \text{SEt}$, 25 %), 145 (50 %).

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{OS}_2$	Ber.	C 65.33	H 9.00	S 20.52
	Gef.	C 65.15	H 8.88	S 20.57

Durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol gelang es, die Minderkomponente bis auf 90 % anzureichern,

womit eine eindeutige Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale möglich wurde.

^{13}C -NMR von 118 (CDCl_3): $\delta = 14.48, 15.30, 21.57, 22.54, 23.78, 24.29, 25.38, 25.90$ (unbekannte Multiplizität und Zuordnung), 38.04 (d; C-6), 43.80 (d; C-10), 47.22 (d; C-11), 49.89 (t; C-3), 52.55 (d; C-2), 62.18 (s; C-5), 82.48 (s; C-1), 85.78 (s; C-4).

^{13}C -NMR von 119 (CDCl_3): $\delta = 14.54, 15.45, 21.51, 22.38, 23.90, 24.29, 25.47, 26.02$ (unbekannte Multiplizität und Zuordnung), 38.32 (d; C-6), 44.37 (d; C-10), 45.80 (d; C-11), 49.55 (t; C-2), 52.67 (d; C-3), 64.18 (s; C-5), 76.69 (s, C-1), 88.99 (s; C-4).

3.13 g (10.0 mmol) des Gemisches aus 118 und 119 wurden in 50 ml Methanol gelöst und mit 1.00 g Palladium auf Aktivkohle (10 %) und Wasserstoff unter intensivem Schüttern umgesetzt. Nach zweistündiger Reaktionszeit konnte nach dem Abfiltrieren vom Katalysator und Abziehen des Lösungsmittels 3.00 g (96 %) des Eduktgemisches isoliert werden.

3.00 g (9.90 mmol) 118/119 wurden in Triphenylphosphin 30 h bei 110°C erhitzt, wobei keinerlei Veränderung beobachtet werden konnte. Erst bei 400°C und 5 h Reaktionszeit zeigte das ^1H -NMR-Spektrum eine sig-

nifikannte Veränderung. Da aber keine Hinweise auf eine reduktive Entschwefelung zu erkennen waren, wurde auf eine weitere Untersuchung des Materials verzichtet.

5. 3 und Bromtrichlormethan

270 mg (1.00 mmol) 3 wurden in Tetrachlorkohlenstoff mit 5.00 ml Bromtrichlormethan unter Rückfluß erhitzt und im Abstand von je einer Stunde mit einer Spatelspitze Diazo-bis-isobutyronitril versetzt. Über Nacht wurde weiter erhitzt, anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Vak. abgezogen und der Rückstand zweimal aus Ether umkristallisiert, wobei man 320 mg (68 %) 9,10-Dihydro-9,10-[6-exo,7-anti-(6-endo-trichlormethyl,7-bromo)norpinano]-anthracen (125) in Form farbloser, bei 210 - 215 °C (Zers.) schmelzender Quader erhielt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.72 - 2.58 (m; 8H, 12-H, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂, 16-H), 4.98 (s; 1H, 9-H), 5.10 (s; 1H, 10-H), 7.07 - 7.52 (m; 8H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.54 (t; C-14), 27.65 (t; C-13, C-15), 54.82 (d; C-12, C-16), 56.61 (d; C-10), 59.00 (s; C-17), 63.42 (d; C-9), 69.48 (s; C-11), 103.62 (s; C-18), 125.09, 126.67, 141.02, 143.18 (Aromaten-C).

MS (70 eV): m/e = 468 (M^+ , 1 %), 433 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 5 %), 389 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 3 %), 352 (10 %), 178 (100 %).

$C_{22}H_{18}BrCl_3$	Ber.	C 56.38	H 3.87
	Gef.	C 56.38	H 3.99

Ein zweiter Ansatz, der in zehnfacher Größe durchgeführt wurde, lieferte 125 in 69 % Ausbeute.

2.00 g (4,26 mmol) 125 wurden in 50 ml Ethanol und 50 ml 2 N Natronlauge 26 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der Extraktion mit Ether und Trocknen über Natriumsulfat erhielt man nach dem Abziehen des Lösungsmittels 1.82 g (91 %) des Eduktes 125 zurück.

2.00 g (4.26 mmol) 125 wurden mit 10 ml salpetersaurer Silbernitratlösung (1.00 molar) unter Rückfluß erhitzt. Die übliche Aufarbeitung lieferte 1.88 g (94 %) des Eduktes.

IX. Reduktionen diverser [3.1.1] Propellane

1. Diminreduktion von 35

2.00 g (10.62 mmol) 35 wurden in 30 ml Glykolmonomethylether mit 7.16 g (143.2 mmol) Hydrazinhydrat und 6.93 g (113.6 mmol) Äthanolamin vorgelegt und 16.9 g (51.35 mmol) Kaliumhexacyanoferrat(III) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde anschließend mit 500 ml Wasser verdünnt, mit Ether dreimal extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels lieferte die Destillation bei 50 °C/10⁻³ Torr 1.56 g (77 %) des 12-Oxa-1,9-dimethyl-pentacyclo[2.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]dodecans (129).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.96 - 2.05 (m; 10H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 10-H₂, 11-H₂), 1.43 (s; 6H, CH₃), 3.35 - 3.58 (m; 1H, 7-H), 3.91 - 4.17 (m; 1H, 3-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.98 (s; C-2, C-8), 20.86 (q; CH₃), 21.08 (t; C-6), 23.32 (t; C-5), 35.97 (t; C-10, C-11), 36.76 (t; C-4), 44.32 (d; C-7), 71.98 (d; C-3), 86.23 (s; C-1, C-9).

MS (70 eV): m/e = 190 (M⁺, 50 %), 147 (M⁺-CH₃CO, 100 %), 105 (20 %).

C ₁₃ H ₁₈ O	Ber.	C 82.06	H 9.53
	Gef.	C 81.33	H 9.49

2. Umsetzung von 35 Lithiumaluminiumhydrid

3.77 g (20.0 mmol) 35 wurden in 30 ml Ether mit 3.80 g (100 mmol) Lithiumalanat bei Raumtemp. über Nacht gerührt (Schutzscheibe: Das Reaktionsgemisch ist explosionsfähig!). Nachdem das überschüssige Hydrid vorsichtig mit einer äquimolaren Menge Wasser zersetzt worden war, wurde vom Niederschlag abfiltriert. Die Etherphase wurde dreimal mit Wasser extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Die Hochvakuum-Kurzwegdestillation lieferte das cis-8,11-Dimethyl-tetracyclo[5.4.0^{1,7}.0^{2,7}]undec-9-en-8-ol (130a) als farbloses Öl vom Siedepunkt 40 - 50 °C/10⁻³ Torr mit 3.46 g (91 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.04$ (d, $J = 7.0$ Hz; 3H , CH_3),
 1.34 (s; 3H , CH_3), 1.20 - 1.50 (m; 6H , 3-H_2 , 4-H_2 , 5-H_2),
 2.05 (mc; 1H , OH), 2.26 - 2.55 (m; 2H , 2-H , 2-H , 6-H),
 2.55 - 2.78 (dd; 1H , 11-H), 5.22 - 5.64 (m; 2H , 9-H , 10-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.54$ (s; C-1), 21.09 (q; CH_3 ,
 21.09 (t; C-4), 21.33 (t; C-3), 21.65 (t; C-5), 22.68
 (s; C-7), 27.66 (d; C-11), 30.24 (q; CH_3), 45.41 (d; C-2,
 C-6), 67.90 (s; C-8), 129.98 (d; C-10), 130.64 (d; C-9).

MS (70 eV): $m/e = 190$ (M^+ , 20 %), 175 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 100 %),
 172 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 40 %), 147 (90 %), 105 (80 %).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$	Ber.	C 82.06	H 9.53
	Gef.	C 82.47	H 9.64

3. Umsetzung von 36 mit Lithiumaluminiumhydrid

1.74 g (10.0 mmol) 36 wurden in Ether mit 1.90 g (50.0 mmol) Lithiumalanat zur Umsetzung gebracht und wie unter IX. 2. beschrieben aufgearbeitet. Die Hochvak.-Kurzwegdestillation lieferte bei $40 - 43^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr ein Gemisch, die Hauptkomponente (mehr als 85 %) war das trans-11-Methyl-tetracyclo[5.4.0^{1,7}.0^{2,7}]undec-9-en-8-ol (130b).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.98$ (d, $J = 7.0$ Hz; 3H , CH_3),
 1.29 - 1.55 (m; 6H , 3-H_2 , 4-H_2 , 5-H_2), 1.83 - 1.99 (m;
 1H , OH), 2.20 - 2.98 (m; 3H , 2-H , 6-H , 11-H), 4.41

4.53 (m; 1H, 8-H), 5.49 - 5.62 (mc; 2H, 9-H, 10-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 20.23, 20.96, 21.32, 21.51, 21.69 (unbekannte Multiplizität und Zuordnung), 27.32 (d; C-11), 44.65 (d; C-2), 45.95 (d; C-6), 66.45 (d; C-8), 125.61 (d; C-10), 131.67 (d; C-9).

MS (70 eV): m/e = 176 (M^+ , 10 %), 145 (30 %), 131 (15 %), 105 (15 %), 91 (20 %), 74 (70 %).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ Ber. 176.12011 Gef. 176.127 (MS)

4. Umsetzung von 15 mit Lithiumaluminiumhydrid

1.00 g (6.24 mmol) 15 wurden über Nacht in Ether mit 800 mg (25.0 mmol) Lithiumalanat gerührt und nach der unter IX. 2. beschriebenen Angabe aufgearbeitet. Dabei erhielt man bei der Fiftedestillation bei $60^\circ\text{C}/10^{-5}$ Torr 640 mg (63 %) des Tetracyclo[5.4.0^{1,7}.0^{2,7}]undec-9-en-8-ols (130c), das mit geringen Anteilen von 67 verunreinigt war. Eine weitere destillative Reinigung des farblosen Öls war nicht möglich, da 130c bei thermischer Belastung polymerisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.28 - 1.53 (m; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.04 - 2.65 (m; 4H, 2-H, 6-H, 11-H₂), 2.98 - 3.23 (m; 1H, OH), 4.29 - 4.54 (m; 1H, 8-H), 5.49 - 5.72 (m; 2H, 9-H, 10-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 13.87 (s; C-1), 17.48 (s; C-7), 20.81 (t; C-4, C-5), 21.41 (t; C-3), 23.47 (t; C-11), 44.10 (d; C-2), 50.19 (d; C-6), 66.91 (d; C-8), 124.55 (d; C-10), 127.61 (d; C-9).

MS (70 eV): m/e = 162 (M^+ , 25 %), 147 (30 %), 131 (50 %), 91 (100%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ Ber. 162.10446 Gef. 162.1049 (MS)

X. Photochemische Umsetzungen

1. Photolyse der Propellane

1. 1. Anthracen-Addukt $\underline{\underline{3}}$

2.70 g (10.0 mmol) $\underline{\underline{3}}$ wurden in Ether (500 ml) 52 h mit einem Quecksilberhochdruckbrenner bestrahlt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels zeigte das ^1H -NMR-Spektrum nur die Signale des Eduktes. Setzte man zu der Photolysemischung 1.00 g (8.32 mmol) Acetophenon als Sensibilisator zu, so erfolgte innerhalb von 48 h eine Isomerisierung zu $\underline{\underline{39}}$. Rekristallisation des Roh-Materials aus n-Pentan erbrachte 1.94 g (72 %) $\underline{\underline{39}}$.

1. 2. Diphenylisobenzofuran-Addukt $\underline{\underline{34}}$

3.62 g (10.0 mmol) $\underline{\underline{34}}$ wurden in 2 l Hexan mit der

Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Nach 24 h wurde ein Teil der Reaktionslösung einrotiert. Das Roh-¹H-NMR-Spektrum zeigte, neben 57, noch erhebliche Mengen des Eduktes, so daß die Bestrahlung fortgesetzt wurde. Dabei mußte die Apparatur während der folgenden 48 h regelmäßig von großen Mengen polymeren Materials gereinigt werden, das sich an den Glaswänden niederschlug. Nach erneutem Einrotieren und zweimaliger Rekristallisation aus n-Pentan konnten 1.85 g (51 %) 57 isoliert werden.

1. 3. Dimethylfuran-Addukt 35

Bestrahlte man 1.88 g (10.0 mmol) 35 in 250 ml Ether mit der Quecksilberhochdrucklampe in einer Quarzapparatur, so erhielt man nach 48 h Bestrahlung ausschließlich polymeres Material.

1. 4. 12,12-Dimethylen-penta-cyclo[7.2.1.0²,7.0²,8.0³,8]-dodec-10-en (134)

Die Photolyse von 100 mg (0.54 mmol) 134 lieferte nach der destillativen Aufarbeitung ausschließlich polymeres Material unbekannter Genese.

2. Photolyse der exo-Methylen-Derivate

2. 1. Di- π -Methan-Umlagerung von 37

Belichtete man 2.70 g (1.00 mmol) 37 in 250 ml Hexan und 250 ml Ether mit einer Quecksilberhochdrucklampe, wobei die Lösung gekühlt und gerührt wurde, so waren nach 52 h alle Eduktsignale im Roh- ^1H -NMR-Spektrum verschwunden. Einrotieren der Lösung und Rekristallisation des Rückstandes aus n-Pentan erbrachte 1.47 g (55 %) 8,9-12,13-Dibenzo-tetracyclo[5.3.3.0^{1,6}.0^{10,11}]tridec-5-en (139) in Form farbloser, bei 208 - 209 °C schmelzender Kristalle.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.36 - 2.17 (m; 6H, 1-H₂, 2-H₂, 3-H₂), 2.48 (s; 2H, 10-H, 11-H), 4.18 (s; 1H, 7-H), 5.88 t, J = 3.8 Hz; 1H, 5-H), 7.03 (mc; 8H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 22.02 (t; C-2), 25.45 (t; C-3), 28.04 (s; C-1), 32.26 (t; C-4), 35.31 (d; C-10, C-11), 52.97 (d; C-7), 120.59, 124.21, 125.90, 126.42, 128.11, 131.68, 133.27, 139.33 (Aromaten- und Olefin-C).

MS (75 eV): m/e = 270 (M^+ , 100 %), 255 (10 %), 241 (50 %).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}$	Ber.	270.14085	Gef.	270.141 (MS)
	Ber.	C 93.29	H 6.71	
	Gef.	C 92.55	H 6.85	

Destillierte man 700 mg (2.59 mmol) 139 durch ein auf 630 °C aufgeheiztes Thermolyserohr bei 10^{-3} Torr und einer Ölbadtemperatur von 200 °C, so fand sich in der Vorlage nur das unveränderte Ausgangsmaterial.

500 mg (1.85 mmol) 139 wurden im Metallbad 3 h auf 320 °C in Substanz erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgutes zeigte anschließend nur die Signale des Eduktes. Beim Lösen des Thermolyserückstandes wurde allerdings elementarer Kohlenstoff beobachtet.

642 mg (2.38 mmol) 139 wurden in 4.00 g Naphtalin mit 2.00 g Palladium (10 %)/Aktivkohle verrieben und unter Rühren 5 h auf 200 °C erhitzt. Dabei setzte eine langsame Gasentwicklung ein, die nach 3 h beendet war. Nach dem Abkühlen löste man das Gemisch in Toluol, filtrierte vom Unlöslichen ab, zog das Toluol am Rotationsverdampfer ab und sublimierte das Naphtalin mit der Kugelrohrdestille im Hochvak. ab. Bei einer Ofentemp. von 150 °C gingen 324 mg (48 %) leicht gelbes Homotryptinen (40) über, dessen ^1H -NMR-Spektrum mit dem Literaturspektrum identisch war ²⁰).

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 3.15, (d, J = 3.6 Hz; 2H), 4.13 (t, J = 3,6 Hz), 4.75 (s; 1H), 6.62 - 7.50 (m; 12H).

2. 2. Photolyse von 56

460 mg (1.27 mmol) 56 wurden in Ether mit einer Quecksilberhochdrucklampe 16 h bestrahlt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verblieb nur polymeres Material.

2. 3. Photoisomerisierung von 62

2.05 g (10.9 mmol) 62 wurden unter Rühren und Kühlen mit der Quecksilberhochdrucklampe in 500 ml Ether bestrahlt. Nach dem Einrotieren des Ethers zeigte das Roh-¹H-NMR-Spektrum keine Eduktsignale mehr, jedoch bei 6.87 - 7.08 ppm ein breites Dublett und nicht unerhebliche Anteile polymeren Materials. Die Destillation des Rückstandes lieferte bei 80 - 90 °C/10⁻³ Torr 480 mg (32 %) eines farblosen Öls, dem die Struktur des 3,7-Dimethylbicyclo[5.4.0^{2,8}]undeca-2,4,6-trienons (142) zukommen könnte.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17 - 2.28 (m; 4H, 9-H₂, 10-H₂), 2.05 (s; 3H, CH₃), 2.10 (s; 3H, CH₃), 2.60 - 2.93 (m; 2H, 11-H₂), 3.75 - 4.01 (m; 1H, 8-H), 6.97 - 7.13 (m; 3H, 4-H, 5-H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.72 (t), 19.78 (q), 26.72 (t), 28.14(q), 29.80 (t), 50.67 (d), 126.61 (d), 127.18 (d),

127.85 (d), 133.04 (s), 136.66 (s), 137.60 (s), 210.39 (s).

IR (Film): 1690 cm^{-1} .

UV (MeOH): 295 nm ($\epsilon = 354$), 259 nm ($\epsilon = 1384$).

MS (70 eV): $m/e = 188$ (M^+ , 17 %), 145 (100 %).

$C_{13}H_{16}O$ Ber. 188.12011 Gef. 188.120 (MS).

2. 4. Photoeliminierung an 67

Bestrahlte man 6.40 g (40.0 mmol) 67 unter Rühren und Kühlen in Ether mit einer Quecksilberhochdrucklampe, so beobachtete man sofortige Gasentwicklung. Nach 16 h wurde das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand einer Hochvakuum-Kurzwegdestillation unterworfen. Bei 40°C (Bad) und 10^{-3} Torr gingen 300 mg Tetralin über. Der Rückstand bestand lt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus einem Gemisch des Eduktes und Tetralin. Erneute Destillation des Rückstandes lieferte nochmals 700 mg Tetralin sowie 1.6 g des Eduktes.

Ein zweiter, unter identischen Bedingungen durchgeführter Ansatz lieferte Tetralin mit einer Ausbeute von 65 %. Die Identifikation erfolgte durch Vergleich mit einer kommerziellen Probe.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.60 - 1.92 (m; 4H), 2.57 - 2.85 (m; 4H), 6.97 (s; 4H).

2. 5. Photoeliminierung von 70

4.00 g (23.0 mmol) eines Gemisches der Triene 70a und 70b wurden in Ether 16 h bei Raumtemp. mit der Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt, wobei ebenfalls eine Gasentwicklung zu beobachten war. Nach dem Einrotieren der Photolyselösung zeigte das Roh- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben erheblichen Mengen polymeren Materials nur die Signale des 1-Methyltetralins. Die Destillation in einer Fifi-
aparatur lieferte bei 40 - 50 $^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 1.55 g (39 %) 1-Methyltetralin.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.56 - 1.95 (m; 4H), 2.15 (s; 3H), 2.38 - 2.87 (m; 4H), 6.83 - 7.18 (mc; 3H).

IR (Film): 3065, 3020, 2930, 2860, 1583, 1460, 1448, 1430, 1365 cm^{-1} .

MS (70 eV): m/e = 146 (M^+ , 100 %), 131 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 95 %), 118 (70 %).

3. Photocyclisierung von 38, 1,9-Diphenyl-12-oxabenzotricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2,7,10-trien (55), 1,9-Dimethyl-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2,7,10-trien (147), Tricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2,7,10-trien (148) und 12,12-Dimethylentricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2,7,10-trien (150)

3. 1. Synthese der Ausgangsverbindungen

3. 1. 1. Synthese der Diene 38, 55 und 147

Die bei den Synthesen von 38, 55 und 147 gemachten Beobachtungen decken sich mit den in der Literatur ⁵³⁾ angegebenen, ebenso die Ausbeuten, die sich zwischen 45 und 70 % bewegen.

¹H-NMR von 55 (CDCl₃): δ = 1.73 (m; 2H, 5-H₂), 2.20 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂), 5.85 (t, J = 4.5 Hz; 2H, 3-H, 7-H), 7.00 – 8.04 (m; 14H, Aromaten-H).

¹H-NMR von 147 (CDCl₃): δ = 1.54 (s; 6H, CH₃), 1.82 (m; 2H, 5-H₂), 2.24 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂), 5.58 (t, J = 4.0 Hz; 2H, 3-H, 7-H), 6.02 (s; 2H, 10-H, 11-H).

3. 1. 2. Synthese von 148

In einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Trockenrohr und einem bis zum Kolbenboden reichenden Einleitungsrohr wurden 10.2 g (70.0 mmol) wasserfreies Cäsiumfluorid

mit 30 ml absolutem Dimethylsulfoxid gerührt. Bei 120 °C wurde aus einem weiteren Zweihalskolben innerhalb von 10 min ein Gemisch aus 2.80 g (12.0 mmol) 1-Brom-7-trimethylsilyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (138), 4.80 g (70.0 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien und 10 ml Dimethylsulfoxid mit komprimiertem Stickstoff in die Fluoridlösung übergeführt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung wurde, wie in der Lit. ^{53,54} angegeben, aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde über eine Mikropaltrohrkolonne destilliert, wobei bei 20 - 40 °C/10⁻³ Torr 750 mg (40 %) 148 als farbloses Öl übergang.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.48 - 1.96 (m; 4H, 5-H₂, 12-H₂), 2.02 - 2.41 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂), 3.08 (t, $\underline{J}$ = 2.0 Hz; 2H, 1-H, 9-H), 5.60 (t, $\underline{J}$ = 4.5 Hz, 2H, 3-H, 7-H), 6.08 (t, $\underline{J}$ = 2.0 Hz; 2H, 10-H, 11-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.17 (t; C-5), 31.11 (t; C-4, C-6), 52.40 (d; C-1, C-9), 52.40 (t; C-12), 121.58 (d; C-3, C-7), 136.33 (d; C-10, C-11), 140.93 (s; C-2, C-8).

MS (70 eV): m/e = 158 (M⁺, 100 %), 143 (95 %).

C₁₂H₁₄ Ber. 158.10955 Gef. 158.1104 (MS).

3. 1. 3. Synthese von 150

Zu einer bei 80 °C gerührten Suspension aus 8.50 g (59.0 mmol) Cäsiumfluorid, 2.40 g (35.0 mmol) Spiro-[2,4]hepta-4,6-dien und 35 ml Dimethylsulfoxid wurden 1.50 g (5.90 mmol) 138 getropft und die Reaktionsmischung 19 h weiter erhitzt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung wurde etherisch-wässrig aufgearbeitet und der grünscharze Rückstand im Hochvak. destilliert, wobei 150 als farbloses Öl bei 40 - 70 °C (Bad)/10⁻³ Torr erhalten wurde. Die Ausb. betrug 350 mg (32 %).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.43 (s; 4H, 13-H₂, 14-H₂), 1.55 - 2.03 (m; 2H, 5-H₂), 2.03 - 2.42 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂), 2.49 (t, J = 2.0 Hz, 2H, 1-H, 9-H), 5.60 (t, J = 4.8 Hz; 2H, 3-H, 7-H), 6.25 (t, J = 2.0 Hz; 2H, 10-H, 11-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 6.60 (t; C-13/C-14), 8.03 (C-14/C-13), 25.29 (t; C-5), 31.08 (t; C-4, C-6), 47.61 (s; C-12), 57.88 (d; C-1, C-9), 121.33 (d; C-3, C-7), 136.00 (d; C-10, C-11), 141.21 (s; C-2, C-8).

MS (70 eV): m/e = 184 (M⁺, 100 %).

C₁₄H₁₆ Ber. 184.1252 Gef. 184.1286 (MS).

Ber. C 91.25 H 8.75

Gef. C 90.18 H 8.74

3. 2. Photocyclisierung von 38

5.26 g (19.4 mmol) 38 wurden in 2 l Ether unter Rühren und Kühlen mit einer Quecksilberhochdrucklampe 24 h bei Raumtemperatur bestrahlt, wobei im Edukt enthaltenes Anthracen dimerisierte und ausfiel. Nach dem Abfiltrieren vom Niederschlag wurde der Ether am Rotationsverdampfer bei 0 °C abgezogen und der Rückstand aus n-Pentan umgelöst, wobei 2.14 g (38 %) 9,10-Dihydro-9,10-(6,7-bicyclo-[3.2.0]hept-6-eno)anthracen (41) in Form farbloser, rasch polymerisierender Kristalle erhalten wurden.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.70 - 1.68 (m; 6H, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 3.41 (d, J = 5.5 Hz; 2H, 12-H, 16-H), 4.48 (s; 2H, 9-H, 10-H), 6.73 - 7.41 (m; 8H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.57 (t; C-14), 25.93 (t; C-13, C-15), 49.22 (d; C-12, C-16), 51.61 (d; C-9, C-10), 122.94, 123.22, 124.00, 124.34, 146.84, 147.54, 153.87 (Aromaten- und Olefin-C).

MS (70 eV): m/e = 270 (M⁺, 80 %), 178 (100 %).

Verzichtete man auf das Umlösen des rohen Cyclisierungsproduktes aus n-Pentan, so erhielt man 41 in nahezu quantitativer Ausbeute.

3. 3. Photolyse von 55

Bestrahlte man 500 mg (1.38 mmol) 55 in Ether mit einer Quecksilberhochdrucklampe 15 h bei Raumtemp., so zeigte das ^1H -NMR-Spektrum nach dem Abziehen des Ethers, daß ausschließlich polymeres Material entstanden war.

3. 4. Photolyse von 147

300 mg (1.59 mmol) 147 polymerisierten unter den Bedingungen der Photolyse. Der Versuch aus dem Reaktionsgut flüchtige Anteile im Hochvak. bei einer Badtemp. von bis zu 200 °C herauszudestillieren war erfolglos. Es war ausschließlich polymeres Material entstanden.

3. 5. Photolyse von 148 und 150

500 mg (3.16 mmol) 148 wurden 19 h unter Rühren und Kühlen mit einer Quecksilberhochdrucklampe in 500 ml Ether bestrahlt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verblieb nur polymeres Material, das keine Olefinsignale im ^1H -NMR-Spektrum mehr aufwies. Es war ebenfalls nicht möglich flüchtige Bestandteile aus dem Rückstand zu erhalten (Bad - 200 °C/10⁻³ Torr).

Unter denselben Bedingungen lieferte die Photolyse von 150 das gleiche Resultat.

XI. Propellansynthesen über 41

1. Durch 1,3-Dipolare Cycloaddition

480 mg (1.78 mmol) 41 wurden in 30 ml Ether mit 420 mg (3.46 mmol) Phenylazid 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Abziehen des Ethers am Rotationsverdampfer und des Phenylazids im Hochvak. lieferte 600 mg (93 %) hellgelber Kristalle, die nach dem Umlösen aus n-Pentan bei 158 - 163 °C (Zers.) schmolzen. Das 14,15,16-Triaza-16-phenyl-dibenzo[i,1]pentacyclo[5.4.3^{1,7}.2^{8,11}.0^{endo}.0^{2,6}]-undeca-9,12-dien (166a) bildete sich stereoselektiv.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.83 - 1.92 (m; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.77 - 3.05 (m; 2H, 2-H, 6-H), 4.72 (s; 1H, 11-H), 4.84 (s; 1H, 8-H), 6.54 - 7.55 (m; 13H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.78 (t; C-4), 27.62 (t; C-5), 27.90 (t; C-3), 46.25 (d; C-2), 47.22 (d; C-6), 47.34 (d; C-11), 49.73 (d; C-8), 65.00 (s; C-1), 91.93 (s; C-7), 115.04, 122.25, 124.58, 124.97, 125.76, 126.12, 126.70, 126.80, 129.30, 138.72, 140.33, 140.75, 141.75 (Aromaten-C).

MS (70 eV): m/e = 361 (M⁺-N₂, 5 %), 183 (10 %), 178 (100 %).

C ₂₇ H ₂₃ N ₃	Ber.	361.18305	Gef.	361.183
	Ber.	C 83.25	H 5.95	N 10.78
	Gef.	C 83.37	H 6.23	N 10.38

300 mg (0.77 mmol) 166a wurden in Brombenzol 6 h auf 130 °C erhitzt, wobei eine langsame Gasentwicklung beobachtet wurde. Nachdem das Brombenzol im Hochvak. entfernt worden war, wies das ¹H-NMR-Spektrum des Rückstandes auf polymeres Material.

Zu 492 mg (3.00 mmol) p-Nitrophenylazid in 5 ml Ether wurden 500 mg (1.85 mmol) 41, in wenig Ether gelöst, zugegeben. Nach ca. 1 h bei Raumtemp. fielen hellgelbe Kristalle aus. Umkristallisation aus Ether lieferte 530 mg (67 %) 14,15,16-Triaza-16[4'-nitro]phenyl-dibenzo[1,1]pentacyclo[5.4.3¹,7.2^{8,11}.0^{endo}.0^{2,6}]undeca-9,12-dien (166b) in Form hellgelber, bei 168 - 173 °C schmelzender Kristalle.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.89 - 1.43 (m; 2H, 4-H₂), 1.43 - 1.95 (m; 4H, 3-H₂, 5-H₂), 2.80 - 3.05 (m; 2H, 2-H, 6-H), 4.80 (s; 1H, 11-H), 4.87 (s; 1H, 8-H), 6.63 - 7.62 (m; 10H, Aromaten-H), 8.31 (d, J = 9.0 Hz; 2H, 3'-H, 5'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.81 (t; C-4), 27.47 (t; C-5), 27.87 (t; C-3), 46.19 (d; C-2), 46.86 (d; C-6), 47.13 (d; C-11), 49.21 (d; C-8), 64.36 (s; C-1), 94.30 (s; C-7), 113.83, 123.92, 124.40, 125.15, 125.70, 125.91, 126.18, 126.37, 126.55, 126.79, 127.03, 127.15, 139.84, 140.27, 141.12, 141.18, 141.90, 143.87 (Aromaten-C).

MS (70 eV): $m/e = 406$ ($M^+ - N_2$, 30 %), 178 (100 %).

$C_{27}H_{22}O_2N_4$	Ber.	406.16813	Gef.	406.170 (MS, $M^+ - N_2$)
	Ber.	C 74.64	H 5.10	N 12.89
	Gef.	C 73.60	H 5.38	N 12.86

500 mg (1.15 mmol) 166b eliminierten innerhalb von 30 min bei der Bestrahlung mit einer Quecksilberhochdrucklampe in Benzol quantitativ Stickstoff. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. konnten im Rückstand keine Eduktsignale mehr gefunden werden, sondern nur Signale des 14-Aza-14[4'-nitro]phenyl-dibenzo[i,1]pentacyclo-[5.4.2^{8,11}.1^{1,7}.0^{endo}.0^{2,6}]undeca-9,12-diens (167). Der hellgelbe Rückstand wurde aus Ether umkristallisiert (Zers.).

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.25 - 2.18$ (m; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.18 - 2.50 (m; 2H, 2-H, 6-H), 4.70 (s; 2H, 8-H, 11-H), 6.57 - 7.40 (m; 10H, Aromaten-H), 8.08 (d, $J = 9.0$ Hz; 2H, 3'-H, 5'-H).

MS (70 eV): $m/e = 406$ (M^+ , 25 %), 178 (100 %).

$C_{27}H_{22}O_2N_2$	Ber.	406.16813	Gef.	406.169 (MS).
----------------------	------	-----------	------	---------------

2. Durch Epoxidation

750 mg (2.78 mmol) 41 wurden in Ether gelöst und mit 690 mg (4.00 mmol) m-Chlorperbenzoesäure in Ether umge-

setzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wurde vom Niederschlag abfiltriert und das Filtrat einrotiert. Der farblose, kristalline Rückstand bestand aus dem 14-Oxa-dibenzo[1,1]pentacyclo[5.4.2^{8,11}.1¹,7.0^{endo}.0^{2,6}]undeca-9,12-dien (168), das mit 600 mg (75 %) isoliert wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.75 - 1.65 (m; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.73 - 3.01 (m; 2H, 2-H, 6-H), 4.55 (s; 2H, 8-H, 11-H), 6.77 - 7.48 (m; 8H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 24.63 (t; C-4), 26.11 (t; C-3, C-5), 47.16 (d; C-2, C-6), 50.07 (d; C-8, C-11), 56.97 (s; C-1, C-7), 123.34, 125.52, 125.64, 126.06, 141.21, 145.24 (Aromaten-C).

MS (70 eV): m/e = 286 (M^+ , 5 %), 178 (100 %).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}$ Ber. 286.13576 Gef. 286.1358 (MS).

3. Durch Carbenaddition

Tropfte man zu 600 mg (2.22 mmol) 41 in 35 ml Petrol-ether und 500 mg (4.45 mmol) K-O-t-Bu unter Rühren und Eiskühlung 1.60 g (13.40 mmol) Chloroform in 10 ml Ether, rührte 30 min weiter, und arbeitete etherisch-wässrig auf, so konnte neben polymerem Material nur das Eduktmaterial reisoliert werden. Im Massenspektrum gab es keine Hinweise auf ein Dichlorcarben-Additionsprodukt.

XIII. Zur Chemie substituierter Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptane

1. Gasphasenthermolysen

1. 1. Allgemeine Arbeitsweise

Die Thermolysen wurden in einer Apparatur, bestehend aus der Vorlage, einem 30 cm langem Thermolyserohr, das elektrisch beheizt wurde, und zwei hintereinandergeschalteten kühlbaren Fallen durchgeführt. Die Vorlage mit dem Thermolysematerial wurde mit einem Magnetrührer gerührt. Vor jedem Versuch wurde die gesamte Apparatur mit Triethylamin und Ammoniak gespült und anschließend 2 h im Hochvak. ausgeheizt, um eine mögliche elektrophile Katalyse der Glaswand auszuschließen.

1. 2. Thermolyse von 1

100 mg (0.78 mmol) 1-Chlor-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (1) wurden bei 390 °C unter Zusatz von DABCO durch das Thermolyserohr unter reduziertem Druck destilliert (10⁻² Torr). In der mit Trockeneis/Aceton gekühlten Falle wurde ein Gemisch der Isomeren 123, 124, und 9b aufgefangen, dessen ¹H-NMR-Spektrum mit dem Literatur-Spektrum ⁶¹⁾ identisch ist.

1. 3. Thermolyse von 138a

Bei 430 °C (Ofentemperatur) und 10^{-3} Torr thermolysierten 2.00 g (8.16 mmol) 138a quantitativ zum 6-Brom-7-trimethylsilylbicyclo[3.2.0]hept-6-en (10a). Die Rektifikation über eine Mikrosplattrohrkolonne lieferte 1.86 g (93 %) 10a bei 70 - 74 °C/12 Torr als hellgelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.13 (s; 9H, CH_3), 1.06 - 1.93 mm (m; 6H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2), 2.98 - 3.17 (m; 1H, 1-H), 3.25 - 3.50 (m; 1H, 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = - 1.55 (q; CH_3), 22.66 (t; C-3), 24.50 (t; C-2), 27.05 (t; C-4), 45.46 (d; C-1), 55.31 (d; C-5), 139.33 (s; C-7), 146.93 (s; C-6).

MS (70 eV): m/e = 244, 246 (M^+ , 0,1 %), 231 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 1 %), 200 (10 %), 149 (30 %), 73 (100 %).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrSi}$	Ber.	C 48.98	H 6.99
	Gef.	C 50.17	H 7.03

1. 4. Thermolyse von 1-Chlor-7-trimethylsilyltricyclo-[4.1.0.0^{2,7}]heptan (138b)

Analog zu 138a isomerisierten 2.00 g (9.96 mmol) 138b eindeutig zum 6-Chlor-7-trimethylsilylbicyclo[3.2.0]hept-6-en (10b), das nach der Mikrosplattrohrkolonnen-Destillation bei 68 °C/12 Torr mit 1.78 g (89 %) als helles Öl erhalten wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.08 (s; 9H, CH_3), 1.02 - 1.85 (m; 6H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2), 2.92 - 3.15 (m; 1H, 1-H), 3.21 - 3.43 (m; 1H, 5-H),

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = - 1.54 (q; CH_3), 22.66 (t; C-3), 24.51 (t; C-2), 27.02 (t; C-4), 45.59 (d; C-1), 55.31 (d; C-5), 139.21 (s; C-7), 147.06 (d; C-6).

MS (70 eV): m/e = 202, 200 (M^+ , 25 %), 185 (25 %), 149 (50 %), 93 (80 %), 73 (100 %).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ClSi}$	Ber.	C 59.82	H 8.53
	Gef.	C 59.12	H 8.32

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}^{35}\text{Cl}^{28}\text{Si}$	Ber.	200.0788	Gef.	200.0807 (MS)
--	------	----------	------	---------------

1. 5. Thermolyse von 1-Methylselenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptan (171)

Destillierte man 1.88 g (1.00 mmol) 171 bei 450 °C. und 12 Torr durch die Thermolyse-Apparatur, so erfolgte eine quantitative Isomerisierung zu einem Gemisch aus 2-Methylselenylcyclohepta-1,3-dien (176) und 1-Methylselenylcyclohepta-1,3-dien (177). Die Fifi-Destillation (Badtemp. 40 °C/10⁻³ Torr) lieferte die Isomeren im Verhältnis von ca. 1 : 2 gemäß $^{13}\text{C-NMR}$ -Integration äquivalenter Signale als hellgelbes Öl mit einer Ausb. von 1.77 g (94 %).

^1H -NMR des Gemisches aus 176 und 177 (CDCl_3):

δ = 1.45 - 1.91 (m; 2H, 6-H₂), 1.91 - 2.50 (m; 4H, 5-H₂, 7-H₂), 2.09 (s; 3H, CH₃ von 176), 2.12 (s; 3H, CH₃ von 177), 5.48 - 6.53 (m; 3H, 1-H von 176, 2-H von 177, 3-H, 4-H).

^{13}C -NMR von 176 (CDCl_3): δ = 6.51 (q; CH₃), 22.14 (t; C-6), 25.20 (t; C-5), 28.35 (t; C-7), 119.01 (d; C-4), 126.40 (d; C-1), 129.15 (d; C-3), 136.75 (s; C-2).

^{13}C -NMR von 177 (CDCl_3): δ = 6.66 (q; CH₃), 23.02 (t; C-6), 25.87 (t; C-5), 32.62 (t; C-7), 115.58 (d; C-4), 126.18 (d; C-3), 130.49 (d; C-2), 136.60 (s; C-1).

MS (70 eV): m/e = 188 (M^+ , Isotopenmuster des Selen, 80 %), 173 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 20 %), 93 ($\text{M}^+ - \text{SeCH}_3$, 100 %), 91 (95 %).

$\text{C}_8\text{H}_{12}^{80}\text{Se}$ Ber. 188.01042 Gef. 188.009 (MS).

1. 6. Thermolyse von 1-Phenylthiyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptan (172)

1.00 g (4.94 mmol) 172 wurden bei 500 °C und 10⁻² Torr thermolysiert. Die Kurzwegdestillation lieferte 740 mg (74 %) eines Gemisches aus 2-Phenylthiylcyclohepta-1,3-dien (178) und 1-Phenylthiylcyclohepta-1,3-dien (179) als hellgelbes Öl.

^1H -NMR des Gemisches aus 178 und 179 (CDCl_3):
 δ = 0.88 - 2.61 (m; 6H, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂), 5.63 - 6.31 (m), 6.61 (dt, J = 9.0 Hz; 1H, 3-H von 178), 7.23 (mc; 5H, Aromaten-H).

2. Elektrophile Umlagerungen

2. 1. 1 und Rh(I)

1.00 g (7.78 mmol) 1 wurden in 3.0 ml Deuterochloroform mit einem Molproz. Rh(I) über Nacht bei Raumtemp. gerührt und anschließend etherisch-wässrig aufgearbeitet. Nach dem Abrotieren des Lösungsmittels blieb 2-Chlor-3-exomethylencyclohex-1-en (180) als hellgelbes Öl zurück, wobei eine Ausbeute von 950 mg (95 %) erzielt wurde. Eine destillative Reinigung war erfolglos, da sich 180 bei thermischer Belastung zersetzt.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.78 - 2.64 (m; 6H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), 4.83 - 5.02 (m; 1H, 7-H), 5.28 - 5.48 (m; 1H, 7-H), 5.89 - 6.17 (m; 1H, 1-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 22.60 (t; C-5), 27.23 (t; C-4), 32.35 (t; C-6), 111.98 (t; C-7), 129.06 (d; C-1), 131.24 (s; C-3), 140.24 (s; C-2).

MS (70 eV): m/e = 128 (M^+ , 70 %), 93 (M^+-Cl , 100 %).

$\text{C}_7\text{H}_9^{35}\text{Cl}$ Ber. 128.03928 Gef. 128.00 (MS).

2. 2. 1 und Pd(II)

Zu 100 mg (0.78 mmol) 1 in Deuterochloroform wurden ein Molproz. Pd(II) gegeben, worauf sich ein ^1H -NMR-spektroskopisch untersuchtes Gemisch der Isomeren 173 und 174 sowie als Hauptkomponente 180 bildete. Eine Auftrennung unterblieb.

2. 3. 138 und Silberperchlorat

1.00 g (4.08 mmol) 138 wurden in Deuterochloroform mit einem Molproz. Silberperchlorat über Nacht gerührt. Die sofort einsetzende, stark exotherme Reaktion lieferte neben Silberbromid und erheblichen Mengen polymeren Materials im ^1H -NMR-Spektrum Hinweise auf das 2-Brom-3-trisilylcyclohepta-1,3-dien (189).

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.00 (s; 9H, CH_3), 1.55 - 1.98 (m; 2H, 6- H_2), 2.00 - 2.33 (m; 4H, 5- H_2 , 7- H_2), 5.80 - 6.11 (m; 2H, 1-H, 7-H).

Der Versuch einer destillativen Reinigung des Rohmaterials scheiterte, da sich das Produkt weiter veränderte, was anhand der auftretenden Silylsignale leicht zu erkennen war.

2. 4. 138 und Perchlorsäure

Rührte man 1.00 g (4.08 mmol) 138a mit einem Tropfen Perchlorsäure (70 %), so erhielt man in exothermer Reaktion ein Gemisch mehrerer, nicht identifizierbarer Komponenten, die alle Cyclohepta-1,3-dien-Strukturen aufwiesen.

2. 5. 138 und Rh(I)/Pd(II)

Rührte man je 100 mg (0.41 mmol) 138a in Chloroform mit je einem Molproz. der Rh(I)- und Pd(II)-Katalysatoren, so konnte innerhalb von 6 d bei Raumtemp. keine Veränderung des Ausgangsmaterials beobachtet werden.

2. 6. 172 und Schwefelsäure

In einem NMR-Rohr wurden 100 mg (0.49 mmol) 172 mit einem Tropfen Schwefelsäure umgesetzt. Die einsetzende exotherme Reaktion lieferte nach etherisch-wäßriger Aufarbeitung 69 mg (69 %) Norpinanon (186), das durch Vergleich mit einer authentischen Probe ⁶²⁾ identifiziert wurde.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.50 - 2.46 (m; 8H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 7-H₂), 2.88 - 3.14 (m; 2H, 1-H, 5-H).

XIII. Untersuchungen zum Bicyclo[3.2.0]hept-6-in (11)

1. Synthese der Modellsubstanzen

1. 1. Bromaddition an Bicyclo[3.2.0]hept-6-en (89)

Zu 36.9 g (0.39 mol) 89 in 500 ml Ether wurden unter Eiskühlung 0.39 mol Brom in 60 ml Tetrachlorkohlenstoff langsam zugetropft. Das rosa gefärbte Reaktionsmaterial wurde alkalisch (zweimal mit je 100 ml 2 N Natronlauge) extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Die Destillation lieferte bei 12 Torr und 102 - 104 °C 67.4 g (68 %) d,1-6,7-Dibrombicyclo[3.2.0]heptan (190a) als farblose Flüssigkeit, die sich bei Raumtemperatur schnell dunkel färbte.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.41 - 2.03 (m; 6H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂), 2.98 - 3.35 (m; 2H, 1-H, 5-H), 3.92 - 4.18 (m; 1H, 6-H), 4.63 - 5.01 (m; 1H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 25.56 (t; C-3), 28.81 (t; C-2), 31.86 (t; C-4), 43.13 (d; C-1 oder C-5), 52.10 (d; C-5 oder C-1), 52.10 (d; C-6 oder C-7), 53.82 (d; C-7 oder C-6).

MS (70 eV): m/e = 254 (M^+ , Isotopenmuster für Br_2 , 1 %), 175/173 (M^+-Br , 100 %), 93 (90 %).

$C_7H_{10}Br_2$ Ber. C 33.10 H 3.97

Gef. C 33.21 H 3.99

$C_7H_{10}^{79}Br^{81}Br$ Ber. 253.91294 Gef. 253.914 (MS).

1. 2. Chloraddition an 89

In eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 40.0 g (0.42 mol) 89 in Tetrachlorkohlenstoff (400 ml) wurde langsam Chlor eingeleitet und der Reaktionsfortschritt 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die alkalisch-etherische Aufarbeitung lieferte nach dem Abziehen des Lösungsmittels einen hellgelben Rückstand. Die Destillation über eine kurze Vigreuxkolonne ergab bei 77 °C und 12 Torr 38.1 g (55 %) d,1-6,7-dichlorbicyclo[3.2.0]heptan (190b) als farblose Flüssigkeit.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.24 - 2.19 (m; 6H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2), 2.69 - 2.99 (m; 1H, 1-H), 2.99 - 3.39 (m; 1H, 5-H), 3.75 - 3.99 (m; 1H, 6-H), 4.41 - 4.70 (m; 1H, 7-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 25.90 (t; C-3), 26.35 (t; C-2), 31.59 (t; C-4), 41.53 (d; C-1 oder C-5), 48.55 (d; C-5 oder C-1), 61.64 (d; C-6 oder C-7), 63.18 (d; C-7 oder C-8).

MS (70 eV): m/e = 164 (M^+ , Isotopenmuster für Cl_2 , 1 %), 129 ($M^+ - Cl$, 10 %), 68 (90 %), 67 (100 %).

$C_7H_{10}Cl_2$ Ber. C 50.94 H 6.11

Gef. C 51.44 H 6.73

$C_7H_{10}^{35}Cl_2$ Ber. 164.01596 Gef. 164.016 (MS).

1. 3. Iodmonochloridaddition an 89

Zu einer im Eisbad gerührten Lösung von 20.0 g (0.21 mol) 89 in 250 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden langsam 34.5 g (0.21 mol) Iodmonochlorid in Tetrachlorkohlenstoff zugetropft. Die alkalisch-etherische Aufarbeitung lieferte nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vak. ein Gemisch aus 6-exa-Iod-7-endo-chlorbicyclo[3.2.0]heptan (190c) und 6-endo-Iod-7-exo-chlorbicyclo[3.2.0]heptan (190d). Destillierte man das Rohmaterial bei $10^{-1} - 10^{-2}$ Torr, so erhielt man bei 55 °C 33.4 g (62 %) eines Gemisches aus 190c und 190d im Verhältnis von 5 : 1 als hellgelbes Öl, das sich sehr schnell zersetzte.

1H -NMR des Gemisches ($CDCl_3$): $\delta = 1.10 - 2.23$ (m; 6H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂), 2.93 - 3.36 (m; 2H, 1-H, 5-H), 3.82 - 4.10 (m; 1H, 6-H), 4.50 - 5.00 (m; 1H, 7-H).

^{13}C -NMR von 190c ($CDCl_3$): $\delta = 24.99$ (d; C-6), 25.35 (t; C-3), 26.78 (t; C-4), 31.77 (t; C-2), 45.62 (d; C-5), 50.61 (d; C-1), 62.88 (d; C-7).

^{13}C -NMR von 19Od (CDCl_3): δ = 25.62, 32.41, 32.80, 41.13 (d), 51.89 (d), 64.12 (d; unbekannter Zuordnung).

MS (70 eV): m/e = 256 (M^+ , Isotopenmuster für Chlor, 10 %), 129 ($\text{M}^+ - \text{I}$, 100 %), 93 (95 %).

$\text{C}_7\text{H}_{10}^{35}\text{ClI}$ Ber. 255.95145
Gef. 255.953 (MS).

1. 4. Bromwasserstoff-Eliminierung aus 19Oa

Tropfte man zu einer bei 0 °C gerührten Suspension aus 500 ml THF, dem 30 ml Wasser zugesetzt wurde, und 175 g (1.56 mol) KO-t-Bu langsam 36.7 g (0.39 mol) 19Oa in 100 ml THF zu und rührte über Nacht bei Raumtemp., so erhielt man nach etherisch-wässriger Aufarbeitung ein braun-schwarzes Öl, das bei der Destillation bei 48 °C und 12 Torr 26.3 g (39 %) 6-Brombicyclo[3.2.0]hept-6-en (9a) als farblose Flüssigkeit lieferte.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.90 - 1.91 (m; 6H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂), 3.08 - 3.56 (m; 2H, 1-H, 5-H), 5.92 (s; 1H, 7-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 22.57 (t; C-3), 24.60 (t; C-2), 26.44 (t; C-4), 47.10 (d; C-1), 55.52 (d; C-5), 118.34 (s; C-6), 136.51 (d; C-7).

MS (70 eV): m/e = 174, 172 (M^+ , Isotopenmuster von Br, 20 %), 159, 157 (10 %), 93 (100 %).

C_7H_9Br Ber. C 48.58 H 5.24

Gef. C 48.44 H 5.40

1. 5. Chlorwasserstoff-Eliminierung aus 190b

21.7 g (0.13 mol) 190b wurden in 500 ml THF, dem 20 ml Wasser zugesetzt worden war, wie unter XIII. 1. 4 beschrieben, mit 59.5 g (0.53 mol) KO-t-Bu umgesetzt und aufgearbeitet. Die Destillation lieferte bei 75 - 78 °C und 40 Torr 6-Chlorbicyclo[3.2.0]heptan (9b) als farblose Flüssigkeit mit einer Ausb. von 8.69 g (52 %). Das 1H -NMR-Spektrum von 9b war mit dem Literaturspektrum identisch ⁶¹⁾.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.06 - 1.85 (m; 6H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂), 3.00 - 3.19 (m; 1H, 1-H), 3.21 - 3.41 (m; 1H, 5-H), 5.61 (s; 1H, 7-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 22.66 (t; C-3), 24.29 (t; C-2), 26.41 (t; C-4), 44.13 (d, $J_{^{13}C-^1H}$ = 148 Hz; C-1), 53.98 (d, $J_{^{13}C-^1H}$ = 143 Hz; C-5), 129.30 (s; C-6), 131.21 (d, $J_{^{13}C-^1H}$ = 176 Hz; C-7).

MS (70 eV): m/e = 128 (M^+ , Isotopenmuster für Cl, 30 %), 93 (M^+-Cl , 100 %).

$C_7H_9^{35}Cl$ Ber. 128.03928 Gef. 128.040 (MS).

1. 6. Halogenwasserstoff-Eliminierung aus 190c und 190d

Zu einer im Eisbad gerührten Suspension aus 11.2 g (100 mmol) KO-t-Bu in 25 ml THF und 2.5 ml Wasser wurden 6.00 g (23.4 mmol) 190c/190d in 25 ml THF zugetropft, wobei sich der Ansatz braun färbte. Nach 60 min wurde etherisch-wässrig aufgearbeitet, über Natriumsulfat getrocknet und das Solvens im Vak. abgezogen. Das Roh-¹H-NMR-Spektrum zeigte neben geringen Anteilen an 190c und 190d ein Gemisch aus 9b und dem 6-Iodbicyclo[3.2.0]hept-6-en (9c) im Verhältnis von 79 : 21. Die Kurzwegdestillation des Rohmaterials ermöglicht nur das Abtrennen der Edukte. Mehrmalige fraktionierende Destillation lieferte die reine Iodverbindung 9c als farbloses Öl zu 360 mg (7 %) bei 35 °C und 10⁻³ Torr.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.93 - 1.96 (m; 6H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂), 3.38 (d, J = 6.0 Hz; 2H, 1-H, 5-H), 6.33 (s; 1H, 7-H),

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.61 (t; C-3), 25.17 (t; C-2), 26.80 (t; C-4), 51.48 (d; C-1), 57.37 (d; C-5), 93.73 (s; C-6), 146.90 (d; C-7).

MS (70 eV): m/e = 220 (M⁺, 50 %). 93 (M⁺-I, 90 %), 77 (100 %).

C₇H₉I Ber. 219.97478 Gef. 219.978 (MS).

2. Nucleophile Austauschreaktionen an substituierten Bicyclo[3.2.0]hept-6-enen

2. 1. Thiolatsubstitution

2. 1. 1. 9a und Thiophenolat

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 23.10 mmol LDA in 40 ml THF wurde vorsichtig 2.04 g (18.51 mmol) Thiophenol gegeben und die Mischung auf -40°C gebracht. Nun wurden 400 mg (2.31 mmol) 9a in 10 ml THF langsam zutroffen und 30 min gerührt. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemp. wurde mit Wasser verdünnt und dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat und Abziehen des Solvens im Vak. lieferte ein hellgelbes Öl, das bei der Hochvak.-Dest. bei einer Temp. von bis zu $100^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr ein Gemisch aus 6-Phenylthio-bicyclo[3.2.0]hept-6-en (191) und 7-Phenylthiomethylenbicyclo[3.1.0]hexan (192) im Verhältnis von 3 : 1 ergab. Die Gesamtausbeute betrug 304 mg (65 %).

$^1\text{H-NMR}$ von 191 (CDCl_3): $\delta = 0.83 - 2.02$ (m; 6H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂), 3.02 - 3.39 (m; 2H, 1-H, 5-H), 5.64 (s; 1H, 7-H), 7.08 - 7.56 (m; 5H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ von 191 (CDCl_3): $\delta = 22.96$ (t; C-3), 25.29 (t; C-2), 26.96 (t; C-4), 45.55 (d; C-1), 50.22 (d; C-5),

127.30, 128.82, 128.91, 131.45, 132.12, 132.51 (Aromaten- und Olefin-C).

MS von 191 (70 eV): $m/e = 202$ (M^+ , 100 %), 174 (10 %), 110 (10 %), 93 (40 %), 91 (30 %).

$C_{13}H_{14}S$ Ber. 202.08162 Gef. 202.083 (MS).

1H -NMR von 192 ($CDCl_3$): $\delta = 0.88 - 2.03$ (m; 8H, 1-H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 5-H), 6.45 (mc; 1H, 7-H), 7.11 - 7.52 (m; 5H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR von 192 ($CDCl_3$): $\delta = 21.38$ (t; C-3), 22.72 (t; C-2), 23.75 (t; C-4), 29.17 (d; C-1), 30.11 (d; C-5), 111.98 (d; C-7), 126.00 (d; C-11), 128.79 (d; C-10, C-12), 129.00 (d; C-9, C-13), 136.45 (s; C-8 oder C-6), 136.75 (s; C-6 oder C-8).

MS von 192 (70 eV): $m/e = 202$ (M^+ , 30 %), 201 (25 %), 110 (20 %), 91 (80 %).

$C_{13}H_{14}S$ Ber. 202.08162 Gef. 202.0816 (MS).

Rührte man 400 mg (2.31 mmol) 9a in DMSO mit 11.2 g (100 mmol) KO-t-Bu und 5.51 g (50.0 mmol) Thiophenol über Nacht, so lieferte die Destillation der nach etherisch-wässriger Aufarbeitung erhaltenen Rohprodukte ein Gemisch

der Isomeren 191 und 192 im Verhältnis von 40 : 60 mit einer Gesamtausbeute von 346 mg (74 %). Die Bestimmung des Produktverhältnisses erfolgte durch Maschinenintegration über die ^1H -NMR-Signale von 7-H der Komponenten.

2. 1. 2. 10a und Thiophenolat

Rührte man 500 mg (2.06 mmol) 10a mit 11.2 g (100 mmol) KO-t-Bu und 5.51 g (50.0 mmol) Thiophenol in 50 ml THF für 3 d, arbeitete das heterogene Reaktionsgemisch etherisch-wässrig auf, trocknete über Natriumsulfat und zog das Lösungsmittel im Vak. ab, so lieferte die Destillation bei einer Badtemp. von 110 °C und 10^{-3} Torr 117 mg (28 %) eines Gemisches aus 191 und 192 im Verhältnis von 15 zu 87.

2. 1. 3. 10b und Thiophenolat

Setzte man unter identischen Bedingungen wie bei XIII. 2. 1. 2. beschrieben 400 mg (1.99 mmol) 10b mit Thiophenolat um, so konnte ebenfalls ein Gemisch der Thioether 191 und 192 im Verhältnis von 11 : 89 erhalten werden. Die Gesamtausbeute betrug 242 mg (60 %).

2. 1. 4. 9a und Ethylthiolat

Tropfte man zu einer bei - 30 bis - 50 °C vorgelegten Lösung aus 23.10 mmol LDA in THF erst 1.13 g (18.50 mmol) Ethylthiol und anschließend 400 mg (2.31 mmol) 9a, so erhielt man nach etherisch-wässriger Aufarbeitung, Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Solvens im Vak. ein 8 : 92 Gemisch aus 6-Ethylthiobicyclo[3.2.0]hept-6-en (193) und 7-Ethylthiomethylenbicyclo[3.1.0]hexan (194). Die Destillation des Rohmaterials lieferte bei 30 - 39 °C und 10^{-1} - 10^{-2} Torr 167 mg (47 %) reines 194.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.00 - 2.03 (m; 8H, 1-H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 5-H), 1.28 (t, J = 8.0 Hz; 3H, 9-H₃), 2.77 (q, J = 8.0 Hz; 2H, 8-H₂), 6.16 (s; 1H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 15.11 (q; C-9), 21.35 (t; C-3), 22.26 (t; C-2), 22.66 (t; C-4), 26.38 (t; C-8), 29.56 (d; C-1), 29.99 (d; C-5), 113.13 (d; C-7), 129.36 (s; C-6).

MS (70 eV): m/e = 154 (M^+ , 30 %), 139 (15 %), 125 (50 %), 57 (100 %).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{S}$ Ber. 154.08162 Gef. 154.082 (MS).

193 konnte auf Grund des $^1\text{H-NMR}$ -Signals von H-7 bei 5.54 und der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale von C-1 (45.56), C-5 (49.43) und C-7 (126.49) wahrscheinlich gemacht werden.

2. 1. 5. Hydrolyse von 192

Rührte man 500 mg (2.47 mmol) 192 in 5 ml Deuterochloroform mit 5.00 g (15.69 mmol) Quecksilber(II)acetat über Nacht, hydrolysierte mit 2 N Natronlauge, acidifizierte dann mit 2 N Salzsäure bis auf pH = 5 an und extrahierte mehrfach mit Ether, so erhielt man nach dem Entfernen des Ethers ein 89 : 11 Gemisch aus Bicyclo[3.1.0]hexan-6-endo-carbaldehyd (195a) und Bicyclo[3.1.0]hexan-6-exo-carbaldehyd (195b) mit einer Ausb. von 103 mg (38 %).

$^1\text{H-NMR}$ von 195a (CDCl_3): δ = 1.50 (m; 9H, 1-H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 5-H, 6-H), 9.51 (d, J = 6.5 Hz; 1H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ von 195a (CDCl_3): δ = 24.44 (t; C-3), 26.75 (t; C-2, C-4), 30.47 (d; C-1, C-5), 33.77 (d; C-6), 202.60 (d; C-7).

MS (70 eV): m/e = 110 (M^+ , 20 %), 109 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 20 %), 95 (10 %), 81 ($\text{M}^+ - \text{CHO}$, 70 %), 79 (35 %), 66 (100 %).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ Ber. 110.07316 Gef. 110.074 (MS).

195b kann auf Grund des $^1\text{H-NMR}$ -Signals von C-7 (9.13, d, J = 5.0 Hz) und des $^{13}\text{C-NMR}$ -Signals von C-7 (200.73) wahrscheinlich gemacht werden.

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen 195a und 195b sind mit den Literaturdaten identisch ⁸⁶⁾.

2. 1. 6. Unabhängige Synthese von 191

Tropfte man zu einer auf -78°C gekühlten Lösung aus 7.50 ml (11.25 mmol) BuLi in Hexan und 1.74 g (15.0 mmol) N,N,N',N'-Tetramethyldiamin (TMDA) 300 mg (1.73 mmol) 9a zu, rührte über Nacht und tropfte dann unter Eiskühlung 3.28 g (15.0 mmol) Diphenyldisulfid in 10 ml Ether zu, so lieferte die Destillation des durch etherisch-alkalische Aufarbeitung erhalten Rohmaterials 200 mg (57 %) 191 als hellgelbes Öl (Badtemp. $100^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr). Das auf diese Weise erhaltene Material war identisch mit dem bei XIII. 2. 1. 1. erhaltenen.

2. 1. 7. Unabhängige Synthese von 193

300 mg (1.73 mmol) 9a wurden über Nacht bei -78°C mit 7.50 ml (11.25 mmol) BuLi in Hexan und 1.74 g (15.0 mmol) TMDA gerührt. Anschließend tropfte man 1.83 g (15.0 mmol) Diethyldisulfid in 10 ml Ether zu und arbeitete etherisch-alkalisch auf. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und dem Entfernen des Solvens im Vak. lieferte die Fifi-Destillation bei $30 - 40^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 400 mg eines Gemisches aus 193 und Diethyldisulfid im Verhältnis von 1 : 1.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.03 - 1.86$ (m; 9H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, CH₃), 2.33 - 2.66 (m; 2H, 8-H₂), 3.05 - 3.28 (m; 2H, 1-H, 5-H), 5.54 (s; 1H, 7-H).

MS (70 eV): $m/e = 154$ (M^+).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{S}$ Ber. 154.08162 Gef. 154.083 (MS).

Die spektroskopischen Daten von 193, das nach XIII.

2. 1. 4. synthetisiert wurde, und des Materials, das alternativ erzeugt wurde, sind identisch.

2. 2. Phenyllithium-Substitution

Tropfte man zu einer Mischung aus 23.10 mmol LDA und 5.0 ml (7.50 mmol) Phenyllithium in 25 ml THF bei -40°C 400 mg (2.31 mmol) 9a in 15 ml THF zu und rührte 2 h, so lieferte die etherisch-wäßrige Aufarbeitung ein rotes Öl, das bei der Kurzweg-Destillation im Hochvak. 193 mg (49 %) 7-Phenylmethylenbicyclo[3.1.0]hexan (197) lieferte, das bei 10^{-3} Torr und einer Badtemp. von 100°C überging.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.12 - 2.21$ (m; 8H, 1-H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 5-H), 6.68 (s; 1H, 7-H), 7.08 - 7.71 (m; 5H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.21$ (t; C-3), 21.59 (t; C-2), 22.53 (t; C-4), 29.52 (d; C-1), 30.88 (d; C-5), 119.99

126.49, 128.43, 128.70, 138.28, 141.27 (Aromaten- und Olefin-C).

MS (70 eV): m/e = 170 (M^+ , 100 %).

$C_{13}H_{14}$ Ber. 170.10955 Gef. 170.109 (MS).

In zwei parallelen Ansätzen wurden 400 mg (2.31 mmol) 9a mit 5.0 ml (7.50 mmol) Phenyllithium gerührt, wobei dem einen Ansatz 23.10 mmol LDA zugesetzt wurde. Nach 2 h bei Raumtemp. wurde etherisch-wäßrig aufgearbeitet. Die 1H -NMR-Analyse der Rohprodukte zeigte, daß 9a mit LDA quantitativ verbraucht worden war, hingegen wies der Ansatz ohne LDA ein 1 : 1 Gemisch von 9a und 197 auf.

Zu einer auf $-78^\circ C$ gekühlten Lösung aus 10 ml THF und 5.00 mmol Phenyllithium wurden 100 mg (0.58 mmol) der Bromverbindung 9a rasch zugetropft. Nachdem 48 h bei Raumtemp. gerührt worden war, wurden unter Eiskühlung 2.0 ml Deuteriumoxid zugegeben und dann etherisch-wäßrig aufgearbeitet. Das 1H -NMR-Spektrum des Roh-Materials lieferte keine Hinweise auf 197 sondern ausschließlich auf 197-D. Die Kurzweg-Destillation ergab 54 mg (55 %) 7-Deutero-7-phenylbicyclo[3.1.0]hexan (197-D) bei einer Badtemp. von $100^\circ C/10^{-3}$ Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.37 - 2.21$ (m; 8H, 1-H, 2-H₂, 3-H₂, 4-H₂, 5-H), 7.08 - 7.72 (m; 5H, Aromaten-H).

MS (70 eV): m/e = 171 (M^+ , 100 %).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{D}$ Ber. 171.11583 Gef. 171.116 (MS).

Kontrollversuch:

Rührte man 100 mg (0.59 mmol) 197 48 h mit 5.00 mmol Phenyllithium in 10 ml THF bei Raumtemp. und fügte dann 2.0 ml Deuteriumoxid zu, so erhielt man nach etherisch-wäßriger Aufarbeitung ausschließlich undeutertes 197 zurück. Weder das $^1\text{H-NMR}$ - noch das Massenspektrum enthielten Hinweise auf 197-D.

2. 3. Kontrollexperimente

2. 3. 1. 9a und Thiophenolat ohne LDA

Rührte man 400 mg (2.31 mmol) 9a in 50 ml THF mit 2.15 g (18.51 mmol) Lithiumthiophenolat 2 d bei Raumtemp., so konnte nach etherisch-alkalischer Aufarbeitung 384 mg (96 %) des Eduktes reisoliert werden.

Das gleiche Resultat lieferte ein identischer Ansatz mit 9b. Hier wurden 98 % des Eduktes reisoliert.

2. 3. 2. 10a und Thiophenolat ohne KO-t-Bu

Zu 10 ml THF wurden unter Eiskühlung 480 mg (10.0 mmol) einer Suspension von Natriumhydrid, dann 551 mg (5.00 mmol) Thiophenol und zuletzt 150 mg (0.61 mmol) 10a zugegeben und dann 3 d bei Raumtemp. gerührt. Die nachfolgende etherisch-alkalische Aufarbeitung ermöglichte, 142 mg (95 %) 10a zu reisolieren.

2. 3. 3. 10a und Thiophenolat mit LDA

Zu einer Lösung aus 10.2 mmol LDA und 551 mg (5.00 mmol) Thiophenol in 25 ml THF wurde innerhalb von 3 h bei - 30 °C 250 mg (1.02 mmol) 10a in 5 ml THF zuge-
tropft. Das Reaktionsgut wurde dann auf Raumtemp. ge-
bracht und etherisch-alkalisch aufgearbeitet. Das nach
dem Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende Material
bestand ausschließlich aus 10a. Es ergaben sich keine
Anzeichen im ¹H-NMR-Spektrum dafür, daß eine Reaktion
eingetreten wäre.

2. 3. 4. 10a und BuLi

Rührte man 250 mg (1.02 mmol) 10a mit 13.3 ml (20.0 mmol) BuLi in Hexan über Nacht, so konnte nach etherisch-
wäßriger Aufarbeitung 10a zu 215 mg (86 %) reisoliert wer-

den. Weder das ^1H -NMR-Spektrum noch das Massenspektrum enthielten Anzeichen für eine Reaktion von 10a mit BuLi.

2. 3. 5. 10a und BuLi/TMEDA

500 mg (2.04 mmol) 10a wurden in 10 ml Hexan über Nacht mit 13.6 ml (20.4 mmol) BuLi in Hexan und 2.37 g (20.4 mmol) TMEDA gerührt. Etherisch-wässrige Aufarbeitung, Entfernen des TMEDA mit Kupfersulfat und Trocknen über Natriumsulfat lieferte nach dem Abziehen des Lösungsmittels 6-Trimethylsilylbicyclo[3.2.0]hept-6-en (198), das durch Kurzweg-Destillation bei 20 - 25 °C/10⁻³ Torr in einer Ausb. von 264 mg (78 %) als farblose Flüssigkeit erhalten wurde.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.07 (s; 9H, CH_3), 1.05 - 1.68 (m; 6H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2), 3.04 - 3.33 (m; 2H, 1-H, 5-H), 6.38 (mc; 1H, 7-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = -1.76 (q; CH_3), 23.08 (t; C-3), 26.50 (t; C-4), 27.10 (t; C-2), 48.67 (d; C-5), 48.86 (d; C-1), 148.39 (d; C-7), 155.62 (s; C-6).

MS (70 eV): m/e = 166 (M^+ , 1 %), 151 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 73 (100 %).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}^{28}\text{Si}$ Ber. 166.11778 Gef. 166.1183 (MS).
Ber. C 72.21 H 10.91
Gef. C 72.54 H 10.65

3. Existenzbeweis des Bicyclo[3.2.0]hept-6-ins (11)

3. 1. Konkurrenzexperimente Pseudo-Erster-Ordnung

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus 3.00 mmol LDA und den in Tab. 9 angegebenen Mengen Lithiumthiophenolat in 10 ml THF wurden 1.00 mmol der Halogenide 9a, 9b und 9c in 5 ml THF innerhalb von 30 min zugetropft und 60 min weitergerührt. Dann wurden 50 ml Ether und 50 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde zweimal mit 50 ml 2 N Natronlauge und mit 50 ml Wasser extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. abgezogen. Das Rohprodukt wurde in Deuterochloroform aufgenommen, eine definierte Menge Methylenchlorid zuge- wogen und die Ausbeuten durch Maschinenintegration be- stimmt. Als Meßbanden dienten neben dem Methylenchlorid- Signal die Banden der 7-ständigen Protonen bei 5.64 ppm für 191 und 6.45 ppm für 192. Aus der Menge des Standarts und den Flächen der Meß-Signale wurden die Ausbeuten an 191 und 192 bestimmt. Die Resultate sind in Tab. 9 zu- sammengefaßt.

Tab. 9 Daten der Konkurrenzreaktion von 9 mit PhSLi und LDA in THF bei 0 °C

<u>9</u>	mmol	mmol/l	PhSLi mmol	LDA mmol	<u>191</u> mmol	<u>192</u> mmol	<u>191</u> <u>192</u>	Mittel- wert	Feh- ler
<u>a</u>	1.00	66.7	10.0	3.00	0.025	0.17	0.15		
<u>b</u>	1.00	66.7	10.0	3.00	0.04	0.31	0.13	0.145	0.015
<u>b</u>	1.00	66.7	10.0	3.00	0.07	0.45	0.16		
<u>c</u>	1.00	66.7	10.0	3.00	0.06	0.43	0.14		
<u>a</u>	1.00	66.7	20.0	3.00	0.14	0.58	0.24	0.235	0.015
<u>b</u>	1.00	66.7	20.0	3.00	0.12	0.53	0.23		
<u>a</u>	1.00	66.7	30.0	3.00	0.16	0.45	0.35	0.325	0.025
<u>a</u>	1.00	66.7	30.0	3.00	0.17	0.56	0.30		

3. 2. Variation der Reaktionstemperatur

In zu XIII. 3. 1. analogen Experimenten wurde jeweils 1.00 mmol 9a mit 10.0 mmol Lithiumthiophenolat und 3.00 mmol LDA zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Die Ausbeutebestimmung erfolgte ebenfalls durch Maschinenintegration. Die Ergebnisseddieser Umsetzungen sind in Tab. 7 wiedergegeben.

3. 3. Konkurrenz von Phenyllithium und Lithiumthio-
phenolat um das Carben 205

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus 5.00 mmol LDA, 10.0 mmol Phenylthiolat und 13.3 mmol Phenyllithium in 10 ml THF und 6 ml Benzol/Ether (1:1) wurde jeweils 1.00 mmol 9a oder 9b gegeben und 2.5 h gerührt. Dann wurde, wie unter XIII. 3. 1. angegeben, aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in Deuterochloroform aufgenommen, eine definierte Menge Methylenchlorid zugewogen und die Ausbeuten durch Maschinenintegration bestimmt. Als Meßbanden dienten neben dem Methylenchlorid-Signal die Banden der 7-ständigen Protonen bei 5.64 ppm für 191, bei 6.45 ppm für 192 und bei 6.68 ppm für 197. Aus der Menge des zugesetzten Standarts und den Flächen der Meß-Signale wurden die Ausbeuten an 191, 192 und 193 bestimmt. Die Resultate sind in Tab. 8 zusammengefaßt.

Zusammenfassung

1. $[n.1.1]$ Propellane reagieren mit elektrophilen Katalysatoren rasch und selektiv unter Spaltung einer Bicyclo $[1.1.0]$ butan-Seitenbindung. Die Bildung der Endprodukte läßt sich durch Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerung befriedigend erklären. Die Chemie der $[n.1.1]$ Propellane fügt sich nahtlos in die der unverbrückten Bicyclo $[1.1.0]$ butane ein. Die vergleichsweise höhere Ringspannung erhöht die Reaktivität und ermöglicht Umsetzungen mit Elektrophilen, die bei normalen Bicyclo $[1.1.0]$ butanen keine Isomerisierung bewirken. Durch elektrophile Additionen wurden Einblicke in den Mechanismus dieser Umlagerungen gewonnen.
2. Radikale addieren sich über einen Ketten-Mechanismus unter Spaltung der zentralen Propellan-Bindung, wobei überbrückte Norpinylothioether entstehen.
3. Oxa $[3.1.1]$ propellane öffnen unter Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid stereoselektiv die Etherbrücke unter Bildung von $[4.1.1]$ Propellanen.
4. Die Isomerisierungsprodukte der $[n.1.1]$ Propellane ermöglichen eine reichhaltige Folgechemie. So führt

die Photolyse von 9,10-Dihydro-9,10-[2,7-(3-methylen-cyclohex-1-eno)]anthracen zu einem substituierten Barbaralan-Derivat. Die Photocyclisierung des 9,10-Dihydro(2,3-cyclohepta-1,3-dieno)anthracens liefert mit dem 9,10-Dihydro-9,10-(6,7-bicyclo[3.2.0]hept-6-eno)anthracen ein vielseitiges Edukt zur Synthese von Hetero[4.2.1]- und Hetero[4.3.2]Propellanen, die z. B. durch Epoxidation oder 1,3-Dipolare-Cycloaddition zugänglich sind.

5. Die durch Halogenaddition an Bicyclo[3.2.0]hept-6-en und nachfolgende Halogenwasserstoff-Eliminierung zugänglichen 6-Halogenbicyclo[3.2.0]hept-6-ene liefern bei der Umsetzung mit Thiolaten in Gegenwart von starken Basen 6-Thio-substituierte Bicyclo[3.2.0]-hept-6-ene, sowie die umgelagerten 7-Thio-substituierten 6-exo-Methylenbicyclo[3.1.0]hexane. Die analoge Umsetzung mit Phenyllithium erbringt nur das 6-Benzylidenbicyclo[3.1.0]hexan.
6. Reaktionsmechanistische Untersuchungen der nucleophilen Austauschreaktionen der 6-Halogenbicyclo[3.2.0]-hept-6-ene deuten an, daß das Bicyclo[3.2.0]hept-6-in als Zwischenstufe durchlaufen wird.

Literaturverzeichnis

1. G. Szeimies, J. Harnisch und O. Baumgärtl, J. Am. Chem. Soc. 99, 5183 (1977).
2. K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier, K. W. Shen, S. J. La Placa, W. C. Hamilton und M. D. Newton, J. Am. Chem. Soc. 94, 7402 (1972) und dort zitierte Literatur.
3. W. J. Hehre und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 97, 6941 (1975).
4. U. Szeimies-Seebach, A. Schöffler, R. Römer und G. Szeimies, Chem. Ber. 114, 1767 (1981).
5. G. Szeimies, Chimia 35, 243 (1981).
6. R. Römer, Dissertation, Univ. München 1983.
7. H.-G. Zoch, A.-D. Schlüter und G. Szeimies, Tetrahedron Lett. 1981, 3835.
8. H. U. Wagner, G. Szeimies, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople und J. S. Binkley, J. Am. Chem. Soc. 100, 1210 (1978).
9. P. Warner und R. La Rose, Tetrahedron Lett. 1972, 2141.
10. K. B. Wiberg und G. J. Burgmaier, Tetrahedron Lett. 1969, 317.
11. P. G. Gassman, A. Topp und J. W. Keller, Tetrahedron Lett. 1969, 1093.
12. K. B. Wiberg, E. C. Lupton, Jr., und G. J. Burgmaier, J. Am. Chem. Soc. 91, 3372 (1969).

13. K. B. Wiberg und G. J. Burgmaier, J. Am. Chem. Soc. 94, 7396 (1972).
14. K. B. Wiberg, G. Bonneville, noch unveröffentlicht.
15. D. H. Aue und R. N. Reynolds, J. Org. Chem 39, 2315 (1974).
16. U. Szeimies-Seebach und G. Szeimies, J. Am. Chem. Soc. 100, 3966 (1978).
17. U. Szeimies-Seebach, J. Harnisch, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq, Angew. Chem. 90, 904 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 848 (1978).
18. U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq, Nouv. J. Chim. 3, 357 (1979).
19. A. Meyer, Dissertation, Univ. München (in Vorbereitung).
20. U. Szeimies-Seebach, Dissertation, Univ. München 1980.
21. K. Mlinarić-Majerski und Z. Majerski, J. Am. Chem. Soc. 102, 1418 (1980).
22. P. G. Gassman und G. S. Proehl, J. Am. Chem. Soc. 102, 6862 (1980).
23. D. P. G. Hamon und V. C. Trenerry, J. Am. Chem. Soc. 103, 4962 (1981).
24. K. B. Wiberg und F. H. Walker, J. Am. Chem. Soc. 104, 5239 (1982).
25. K. B. Wiberg, F. H. Walker, W. E. Pratt und J. Michl, J. Am. Chem. Soc. 105, 3638 (1983).

26. O. Baumgärtl, J. Harnisch, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq, Chem. Ber. 116, 2205 (1983).
27. S. J. Cristol und D. K. Pennelle, J. Org. Chem. 35, 2357 (1970).
28. T. Watanabe, I. Kawamoto und N. Soma, Chem. Pharm. Bull. 18, 2087 (1970).
29. H.-G. Zoch, Dissertation, Univ. München 1982.
30. T. N. Mitchell, Org. Magnetic Res. 8, 34 (1976).
31. F. R. Jensen, J. J. Miller, S. J. Cristol und R. S. Beckley, J. Org. Chem. 37, 4341 (1972) und dort zitierte Literatur.
32. K. C. Bishop III, Chem. Rev. 76, 461 (1976) und dort zitierte Literatur.
33. R. C. Fort, Jr. und P. v. R. Schleyer in Advances in Alicyclic Chemistry, Band I, S. 283, H. Hart und G. J. Karabatsos, Herausgeber, Academic Press, New York und London, 1966.
34. K. B. Wiberg, B. A. Hess, Jr. und A. J. Ashe III, in Carbonium Ions, G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, Herausgeber, Band III, S. 1295, Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972.
35. F. A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, S. 771.
36. J. March in Advanced Organic Chemistry, International Student Edition Tokyo und dort zitierte Literatur.

37. P. Chakrabarti, P. Seiler, J. Dunitz, A.-D. Schlüter und G. Szeimies, J. Am. Chem. Soc. 103, 7378 (1981).
38. R. T. Taylor und L. A. Paquette, J. Org. Chem. 43, 242 (1978) und dort zitierte Literatur.
39. A. Miyashita, M. Takahashi und H. Takaya, J. Am. Chem. Soc. 103, 6257 (1981).
40. A. Miyashita, Y. Watanabe und H. Takaya, Tetrahedron Lett. 1983, 2595.
41. L. Kaplan in "Free Radicals" Herausgeber J. K. Kochi, John Wiley und Söhne, New York, London, Sydney, Toronto 1973, Band II, S. 361 ff.
42. D. Griller, K. U. Ingold, P. J. Krusic und H. Fischer, J. Am. Chem. Soc. 100, 6750 (1978) und dort zitierte Literatur.
43. A. Schloßer, Dissertation, Univ. München 1976.
44. G. Szeimies, A. Schloßer, F. Philipp, P. Dietz und W. Mickler, Chem. Ber. 111, 1922 (1978).
45. P. Dietz und G. Szeimies, Chem. Ber. 111, 1938 (1978).
46. K. B. Wiberg, G. M. Lampman, R. P. Ciula, D. S. Conner, P. Schertler und J. Lavanism, Tetrahedron, 1965, 21, 2749.
47. M. J. Parrott und D. I. Davies, J. C. S. Perkin I 1973, 2205.
48. M. Christl und G. Brüntrup, Chem. Ber. 107, 3908 (1974).

49. K. Fujita, T. Nakamura, K. Matsui und T. Shono,
Tetrahedron Lett. 1975, 2441.
50. W. G. Dauben und J. S. Ritschler, J. Am. Chem.
Soc. 92, 2925 (1970).
51. D. O. Cowan und R. L. Drisko, Elements of Organic
Photochemistry, Plenum Press, New York, London
(1976).
52. L. A. Paquette und G. Zon, J. Am. Chem. Soc.
96, 203 (1974).
53. H.-G. Zoch, G. Szeimies, R. Römer, G. Germain und
J.-P. Declerc, Chem. Ber. 116, 2285 (1983).
54. A. Meyer, Diplomarbeit, Univ. München 1983.
55. H. Prinzbach und P. Vogel, Helv. Chim. Acta
52, 396 (1969).
56. G. R. Ziegler und G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc.
90, 513 (1968).
57. D. H. Aue und R. N. Reynolds, J. Am. Chem. Soc.
95, 20.27 (1973).
58. P. G. Gassman und T. J. Atkins, J. Am. Chem.
94, 7748 (1972).
59. L. A. Paquette, S. E. Wilson, R. P. Henzel und G.
R. Allen Jr., J. Am. Chem. Soc. 94, 7761 (1972).
60. K. B. Wiberg und G. Szeimies, Tetrahedron Lett.
1968, 1235.
61. H. G. Zoch, Diplomarbeit, Univ. München 1979.

62. H. Heilmaier, Diplomarbeit, Univ. München 1980.
63. N. Muller und D. E. Pritchard, J. Chem. Phys. 31, 768, 1471 (1959).
64. A. Meyer, Univ. München unveröffentlicht.
65. K. B. Wiberg und B. A. Hess, Jr., J. Am. Chem. Soc. 89, 3015 (1967).
66. A. T. Blomquist und L. H. Liu, J. Am. Chem. Soc. 75, 2153 (1953).
G. Wittig und H. L. Dorsch, Liebigs Ann. Chem. 711, 46 (1968).
67. G. Wittig und J. Meske-Schüller, Liebigs Ann. Chem. 711, 65 (1968).
68. J. D. Roberts, K. L. Montgomery und F. Scardiglia, J. Am. Chem. Soc. 87, 1917 (1965).
69. K. L. Montgomery und L. E. Applegate, J. Am. Chem. Soc. 89, 2952 (1967).
70. G. Wittig und A. Krebs, Chem. Ber. 94, 3260 (1961).
G. Wittig und R. Pohlke, Chem. Ber. 94, 3276 (1961).
71. G. Wittig, J. Weinlich und R. Wilson, Chem. Ber. 94, 3276 (1961).
72. L. Fitjer, U. Kliebisch, D. Wehle und S. Modaressi, Tetrahedron Lett. 1982, 1661.
73. P. G. Gassman und J. J. Valcho, J. Am. Chem. Soc. 97, 4768 (1975).
74. P. G. Gassman und I. Gennick, J. Am. Chem. Soc. 102, 6863 (1980).

75. K. L. Montgomery und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 82, 4750 (1960).
76. G. Wittig und E. R. Wilson, Chem Ber. 98, 451 (1965).
77. G. Fitzgerald, P. Saxe und H. F. Schaefer III, J. Am. Chem. Soc. 105, 690 (1983).
78. A. Krebs, in Chemistry of Acetylenes, H. G. Viehe Herausgeber, Marcel Dekker, New York 1969.
79. A. W. P. Jarvie, Organometal. Chem. Rev. A 6, 153 (1970).
- C. Eaborn und R. W. Bott, Organometallic Compounds of the Group IV Elements, Bd. 1, Marcel Dekker New York, 1968.
- L. A. Paquette und R. V. Williams, Tetrahedron Lett. 1981, 4643.
80. D. J. Peterson, J. Org. Chem. 33, 780 (1968).
- P. F. Hudrlik und D. J. Peterson, Tetrahedron Lett. 1974, 1133 und J. Am. Chem. Soc. 97, 1464 (1975).
81. R. F. Cunico und E. M. Dexheimer, J. Am. Chem. Soc. 94, 2868 (1972).
82. E. W. Colvin, Chem. Soc. Rev. 7, 15 (1978).
83. I. Fleming, Chem. Soc. Rev. 10, 83 (1981).
84. J. H. Clark, Chem. Rev. 80, 429 (1980).
85. O. L. Chapman, D. J. Pasto, G. W. Borden und A. A. Griswold, J. Am. Chem. Soc. 84, 1220 (1962).
86. M. Rey und A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 57, 734 (1974).

87. G. Wittig und P. Fritze, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 856 (1966).
88. J. N. Schoolery, J. Chem. Phys. 31, 1427 (1959).
89. R. W. Hoffmann, Dehydrobenzene and Cycloalkynes, Verlag Chemie 1967.
90. J. Harnisch, H. Legner, U. Szeimies-Seebach und G. Szeimies, Tetrahedron Lett. 1978, 3683.
91. R. Huisgen, Angew. Chem. 82, 783 (1970), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 751 (1970).
92. R. Huisgen und R. Knorr, Tetrahedron Lett. 1963, 1017.
93. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, Reaction Rates, Equilibria, and Mechanisms, Second Edition, Mc Graw-Hill Book Company, New York 1970.
94. P. G. Gassman und T. J. Atkins, J. Am. Chem. Soc. 92, 5810 (1970).
95. P. G. Gassman und I. Gennick, J. Am. Chem. Soc. 102, 6863 (1980).
96. M. Newcomb, W. G. Williams und R. A. Reeder, Tetrahedron Lett. 1982, 4863.
97. M. Newcomb und M. T. Burchill, Tetrahedron Lett. 1982, 4867.
98. W. Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. I/2, S. 765, Thieme, Stuttgart 1959.

99. J. A. Riddick und W. B. Bunger in *Techniques of Chemistry* (A. Weissberger), 3. Aufl., Bd. II. Wiley-Interscience, New York, London, Sidney, Toronto 1970.
100. H. Gilman und F. K. Cartledge, *J. Organomet. Chem.* 2, 447 (1964).
101. M. S. Newman, *J. Org. Chem.* 26, 2630 (1961).
102. P. M. Maitlis in *The Organic Chemistry of Palladium*, Academic Press, New York, London 1971.
103. O. Baumgärtl, Dissertation, Univ. München 1982.
104. G. B. Kauffmann und L. A. Teter, *Inorganic Syntheses* 7, 10 (1963).

Lebenslauf

Geburtsdatum: 13. September 1954

Geburtsort: Würzburg

Eltern: Manfred Baumgart, Exportkaufman
Amalie Baumgart, geb. Kübert

Schulbesuch: 1961 - 1964 Pestalozzi-Schule Hanau
1964 - 1965 Volksschule Weissenburg/Bay.
1965 - 1969 Gymnasium Weissenburg/Bay.
1969 - 1974 Max-Planck-Gymnasium München-Pasing
Juni 1974 Abitur

Wehrdienst: 1974 - 1975 Eckernförde/Olpenitz

Studium: 1975 - 1981 Chemiestudium an der
Ludwig-Maximilians-
Universität München
Nov. 1978 Diplomchemiker-Vorprüfung
Mai 1980 Mündliche Diplomprüfung
Juni 1980 - Anfertigung einer Diplomarbeit unter Anleitung von Prof.
Jan. 1981 Dr. G. Szeimies am Institut
für Organische Chemie der
Universität München.
Feb. 1981 - Anfertigung einer Doktorarbeit
Okt. 1983 unter Anleitung von Prof. Dr.
G. Szeimies, Universität
München

Beruflicher seit Vollbeschäftigte wiss. Hilfs-
Werdegang: Feb. 1981 kraft im Praktikum für Mediziner,
in den organisch-chemischen Grund-
praktika I und II und im organisch-
chemischen Fortgeschrittenen-
Praktikum am Institut für Organi-
sche Chemie der Universität
München

